Handbuch
der
angewandten Chemie

von

J. Dumas,

Professor der Chemie an der Zentralgewerbsschule und am Athenäum, und Repetitor an der polytechnischen Schule zu Paris, Korrespondent der Akademie in Turin, Mitglied der philomatischen Gesellschaft in Paris, der physikalischen Gesellschaft in Genf, der Schweitzerischen Gesellschaft für Naturwissenschaften ꝛc.

Für

technische Chemiker, Künstler, Fabrikanten und Gewerbtreibende überhaupt.

Aus dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen

von

Gottl. Alex und Friedr. Engelhart.

Dritter Band
mit einer Kupfertafel.

Nürnberg, 1833.
Bei Johann Leonhard Schrag.

Inhalt des dritten Bandes.

Handbuch der angewandten Chemie sechstes Buch.

Anhang.

ndbuch der angewandten Chemie.

Dritter Band.

Handbuch
der
angewandten Chemie.

++

Sechstes Buch.

Capitel I.

Mangan; binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Mangan.

(Synon. Braunsteinmetall. Lat. Manganum. Franz. Manganèse.)

1626. Der Braunstein oder das natürliche Manganhyperoxyd ist ein längst bekanntes Mineral, welches sowohl in den Glashütten als auch bei Bereitung des Strasses seit langer Zeit schon angewendet wurde, allein man erkannte seine eigenthümliche Natur nicht. Wegen seiner Ähnlichkeit mit dem Magneteisenstein nannten es die ältern Chemiker Magnesia nigra, Glasmachermagnesia. Der berühmte schwedische Chemiker Scheele zeigte zuerst 1774 in einer höchst interessanten Abhandlung, daß dieses Mineral ein eigenthümliches Metalloxyd sey. Kurz darauf stellte der schwedische Bergassessor Gahn das Metall daraus dar und von jener Zeit an bis auf den heutigen Tag veränderte sich die Ansicht über diesen Gegenstand nicht mehr.

Das kohlenhaltige Mangan, denn bisher wurde es nur im kohlenhaltigen Zustand dargestellt, besitzt eine silberweiße ins Graue spielende Farbe und ähnelt sehr dem weißen Eußeisen. Es ist hart, spröde und wiegt 8,015. Es ist

schwer schmelzbar und obschon es in Verbindung mit K lenstoff leichtflüssiger ist, so kann es doch erst in einer Te peratur geschmolzen werden, bei der das reine Eisen schmi Es ist so hart, daß es den gehärteten Stahl ritzt. Se Verwandtschaft zum Sauerstoff ist so groß, daß es sich ni lange an der Luft aufbewahren läßt, ohne anzulaufen; n schneller oxydirt es sich in der Hitze und zersetzt selbst d Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Auch durch Anh chen wird es sogleich oxydirt und mit feuchten Fingern rührt, riecht es nach stinkendem Wasserstoffgas. Gleich d Kalium kann es nur in Bergnaphta unverändert aufbewa werden.

In Säuern, selbst in Pflanzensäuern, löst es sich lei auf; es zersetzt mit deren Bethilfe das Wasser, oxydirt und bildet mit jenen Oxydulsalze. Von der Salpetersäu wird es heftig angegriffen; wenn es damit erhitzt wird, findet sogar Detonation Statt. Es bildet sich Ammoni indem zugleich auch das Wasser, wie bei der Reaktion die Säure auf Zinn, zersetzt wird. Die Schwefelsäure löst d Mangan ohne Gasentbindung auf, indem dabei Schwefel f wird. Es bleibt fast immer nach vollendeter Einwirkung d Säure Kohlenmangan zurück, welches Wollaston in gli merartigen Blättchen ähnlich dem Graphit dargestellt h

1627. **Manganoxydul** (Protoxide de manganèse Dieses ist olivengrün oder aragarün. Um es zu bereiten

Dieses Oxydul verbindet sich mit Wasser und bildet nit ein weißes Hydrat, welches, der Luft ausgesetzt, uerstoff und Kohlensäure absorbirt. Das Hydrat löst sich ken oder feucht in den Säuern auf. Im Momente der tstehung löst es sich in Ammoniak auf.

In größern Massen bereitet man das Oxydul, indem n irgend ein Manganoxyd mit der erforderlichen, genau echneten Menge Kohle in einem Tiegel glüht. *) Man ndet das Oxydul zur Bereitung der Manganoxydulsalze und läßt dann die Säure nach darauf einwirken, um ht alles Oxydul aufzulösen, denn da es eine weit stärkere sis ist als die übrigen Manganoxyde, so ist man versichert, ß von diesen sich nichts auflöst, so lange noch überschüssi- s Oxydul vorhanden ist. Es besteht das Manganoxydul s 1 At. Mangan = 355,7 und 1 At. Sauerstoff = 100.

1623. Manganoxyd-Oxydul (Deutoxide de manèse). Es ist in Masse ganz dunkelroth, sehr fein zer- ält aber hochroth wie das Eisenoxyd. In der Glühhitze ändert es sich nicht. Von starken Säuren wird es voll- mmen aufgelöst, wenn solche konzentrirt sind; auch ver- mmt lösen sie dasselbe auf, wenn man durch Erwärmung zu ilfe kommt; Pflanzensäuren wirken in diesem Falle wie die enigen. Es besteht aus 1 At. Oxydul und 2 At. Oxyd der aus 2 At. Oxydul und 1 At. Überoxyd.

Durch heftiges Glühen der höhern Oxydationsstufen es Mangans erhält man diese Verbindung. Läßt man Sal- petersäure darauf einwirken, so bildet sich salpetersaures Manganoxydul und Überoxyd bleibt zurück. Das natürliche Manganoxyd-Oxydul ist der Hausmannit, ein bräunlich- schwarzes Mineral von 4,7 spec. Gew. Nach Turner ent- hält das von Ilefeld in 100 Thl. = 93,3 Oxyd-Oxydul, etwas Wasser, Baryt und Kieselerde.

*) Nach Liebig und Wöhler erhält man ein an der Luft unveränderliches Manganoxydul, wenn man geschmolzenes Manganchlorur mit Salmiak und kohlensaurem Natron mengt und bei Glühhitze schmelzt. Wird die Salzmasse nachher in Wasser aufgelöst, so bleibt das grünlich graue Oxydul zurück. A. u. E.

1629. Manganoxyd (Sesquioxide de manganèse). Es ist schwärzlich braun und in Pulverform glanzlos; bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht, in der Rothglühhitze aber zersetzt es sich, indem es Sauerstoff verliert und in das vorige Oxyd reduzirt wird. Nicht concentrirte Salpetersäure greift es selbst in der Wärme nur schwach an; konzentrirt aber läßt sie Überoxyd zurück und bildet salpetersaures Oxydul. Die starken Säuren geben damit Manganoxydulsalze, indem Sauerstoff sich entbindet. Die Salzsäure bildet damit Chlor und ein Mangan-Chlorür. Die schweflichte Säure löst es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gasentbindung auf und erzeugt damit ein schwefelsaures und unterschwefelsaures Manganoxydul. Die Pflanzensäuren zersetzen es unter Kohlensäurebildung; eine ähnliche Reaction findet Statt, wenn man Mineralsäuren und Zucker oder Gummi auf dasselbe einwirken läßt. Es besteht aus 2 At. Mangan = 711,5 und 3 At. Sauerstoff = 300.

Dieses Oxyd bildet mehrere Hydrate. Das künstlich dargestellte ist bräunlich schwarz, verliert sein Wasser noch ehe es rothglüht und hinterläßt trocknes reines Oxyd. Gegen die Säuren verhält es sich wie das wasserfreie Oxyd, wird aber leichter davon angegriffen. Behandelt man dieses Hydrat oder selbst das wasserfreie Oxyd durch Chlor, so bildet sich Chlormangan und unauflösliches Manganüberoxydhydrat.

und 2 At. Wasser = 112; oft ist es mit kohlensaurem Kalk, Kieselerde und Eisenoxyd verunreinigt, die sich zuweilen bis auf 15 Prozent belaufen. Man findet dieses Mineral in Vaveline (Vogesen) und in Ilefeld am Harz. Zur Gewinnung des Sauerstoffs kann es nicht angewendet werden, wohl aber zur Chlorbereitung und in den Glashütten.

Es findet sich ein zweites Hydrat des Manganoxydes in der Natur; dieses dringt oft als dünne Breimasse in Bergwerken aus dem Gestein hervor. Ohne Zweifel ist dieses die Flüssigkeit, welche vermöge der Haarröhrchenanziehung die feinen Spalten der Gebirgsmasse durchdringt und die moos- und baumförmigen Gebilde (Dendriten) erzeugt, welche sich so häufig im Kalk und Mergel darstellen. An der Luft trocknet diese Flüssigkeit und hinterläßt schwarzes Manganoxydhydrat. Klaproth fand in einem am Harze vorkommenden Mineral dieser Art Manganoxyd 68,0 Eisenoxyd 6,5 Wasser 17,5 Kohle 1,0 Baryt 1,0 Kieselerde 8,0.

1630. Manganüberoxyd (Peroxide de manganèse.) Dieses Oxyd findet man als Graubraunstein in krystallinisch strahligen Massen oder saulenförmigen Krystallen. Es ist stark metallisch glänzend und schwarz. In der Hitze verwandelt es sich in Oxyd und zuletzt in Oxydul-Oxyd. Durch Kohle kann es in Oxydul reduzirt werden. Das Chlor wirkt gar nicht, die schwachen Säuren nur wenig darauf ein. Die Pflanzensäuren zersetzen es nur in der Wärme; die Salzsäure erzeugt damit Chlor und Manganchlorür. Die schwache Salpetersäure hat keine Wirkung darauf, sehr konzentrirt dagegen bildet sie damit salpetersaures Oxydul, während Sauerstoff frei wird. Durch konzentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure wird es gänzlich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und als Rückstand bleibt dann ein Manganoxydulsalz. Das Manganüberoxyd besteht aus 1 At. Mangan = 355,7 und 2 At. Sauerstoff = 200.

Das Hydrat des Überoxydes wird durch verdünnte starke Säuren zersetzt und bildet Oxydulsalze mit denselben. Die schweflichte Säure löst es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Man bereitet das Hydrat des Überoxydes wie das Oxyduloxydhydrat, nur mit dem Unterschiede, daß

man einen großen Überschuß von Chlor anwendet, der d
Oxydulorydhydrat in Überoxydhydrat verwandelt. Au
durch Kochen des rothen Oxydes mit Salpetersäure erhi
man dieses Hydrat, allein es enthält 12 Prozent Wasse
während das mittelst Salpetersäure bereitete nur 4,5 Pr
zent hat.

Wir lassen hier die Analyse einiger Braunsteinvariet
ten folgen,

	Grettnich (1)	Limor (1)	Galoeren (1)	Mähren (2)	
Manganüberoxyd	93,8	84,0	72,7	99,25	9
Eisenoxyd	1,0	2,0	1,0	0,00	
Kupferoxyd	Spur	Spur	Spur	0,00	
Kohlensaurer Kalk	0,0	9,0	24,0	0,00	
Kieselerde	4,0	4,0	1,2	0,00	
Baryt	0,0	0,0	0,0	0,00	
Wasser	1,2	1,0	1,1	0,50	1
	100	100,0	100,0	100,0	9

1631. Barythaltiger Braunstein. Sehr häuf
findet sich Baryt in den natürlichen Manganoxyden, w
schon Scheele gezeigt hatte. Vauquelin bestätigte di
und fand selbst größere Menge darin, wie nachfolgende An
lysen zeigen,

	Von Perigueux.	Romanèche. dicht.	Romanèche. erdig.	Romanè
Manganoxydulorydul	64,1	68,8	70,3	7
Sauerstoff	7,5	7,1	6,7	
Wasser	7,0	5,0	4,6	

tem Kali wirken nicht auf dieses Mineral ein. Kalte Salpeterſäure greift es nicht an, kochende entbindet dagegen Sauerſtoff daraus und löst etwas davon auf. Das geglühte Mineral wird im Gegentheil leicht von dieser Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, indem sich der Baryt allein auflöst und das Mangan zu Boden fällt. Auch die Eſſigſäure löst den Baryt zum Theil aus dem geglühten Mineral auf. Wird der Pſilomelan mit Kohle geglüht, so löst er sich in Säuren gänzlich auf, während das Waſſer ziemlich viel Baryt daraus aufnimmt.

Berthier hält dieses Mineral für eine Verbindung von Manganorydhydrat mit einem Gemenge von Überoxyd und Baryt; hiernach lassen sich dann wenigstens seine Haupteigenſchaften erklären.

Manganſäuren. (Acides du Manganèse.)

1632. Scheele zeigte schon, daß, wenn man irgend ein Manganoxyd mit einem Alkalihydrat an offner Luft glüht, sich eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche man spä- als ein manganſaures Alkali erkannte. Das Produkt iſt dunkelgrün und im Waſſer auflöslich; es geht allmählig von Grün in Blau und zuletzt in Roth über, je nachdem man es mit Waſſer verdünnt. Dieselbe Farbenveränderung wird durch Säurezuſatz hervorgebracht; dagegen geht die Auflösung durch Hinzufügung von Alkali wieder vom Rothen ins Grüne über. Man nannte diese Verbindung daher mineraliſches Chamäleon.

Man kann dieselbe auch kryſtalliniſch erhalten, wenn man gleiche Theile Ätzkali und Manganüberoxyd in einem Silbertiegel zuſammenſchmelzt; die Maſſe wird dann mit Waſſer eingerührt, welches sich purpurroth dadurch färbt. Man konzentrirt hierauf die Flüſſigkeit in einer Retorte, bis ſie einen Niederſchlag abzuſetzen anfängt; beim Erkalten kryſtalliſiren dann Nadeln daraus, welche bei durchfallendem Lichte roth, bei auffallendem aber grün gefärbt erscheinen. Dieſe Kryſtalle lösen sich nicht im Waſſer auf und färben es dark roth. Erhitzt zerſetzen ſie sich und bilden ein grünes

Chamäleon, welches im Wasser noch löslich ist, zugleich aber einen Rückstand von Überoxyd hinterläßt.

Die den Sauerstoff begierig anziehenden Körper zersetzen das Chamäleon; auch die Salzsäure, so wie alle andern Wasserstoffsäuren wirken so darauf ein.

Das Natron bildet auch mangansaure Salze, die aber nicht krystallisirbar sind. Der Baryt und Strontian bilden grünliche aber unlösliche mangansaure Salze. Nur die sehr kräftigen Basen können Mangansäure bilden, schon der Kalk scheint diese Eigenschaft zu entbehren. *)

*) Mitscherlich hat neuerdings gefunden, daß zwei besondere Säuren im Chamaleon existiren, und zwar eine grüne und eine rothe. Er nimmt an, daß die erste der Schwefelsäure und die zweite der oxydirten Chlorsäure entspricht. Demnach wären diese Säuren folgendermaßen zusammengesetzt:

	Grüne Säure.		Rothe Säure.	
Mangan . . .	53,55	1 At.	49,7	2 At.
Sauerstoff . .	46,45	3 At.	50,3	7 At.
	100,00		100,0	

Da dieser berühmte Chemiker seine hierüber angestellten Versuche noch nicht bekannt gemacht hat, so wurde es noch zu früh seyn, die Eigenschaften des Chamäleons aus der Zusammensetzung dieser Säure erklären zu wollen; es soll hier also nur von den Haupteigenschaften desselben die Rede seyn. Die rothe Säure ist ziemlich beständig, dagegen die grüne sehr unbeständig. Es wird deshalb durch eine Säure, welche man dem grünen Salze zusetzt, die grüne Säure frei und zerfällt dann in rothe Säure und in Manganoxydul, welches sich mit der angewandten Säure verbindet. Es läßt sich selbst nach einem allgemein gültigen Gesetze die Wirkung des Wassers erklären. Wahrscheinlich sucht das Wasser alle Salze zu zerlegen und übt also hier auf

1633. **Manganchlorür oder salzsaures Manganoxydul** (Protochlorure de manganèse.) Diese Verbindung ist hellrosenfarb, krystallisirt leicht, ist sehr auflöslich und zerfließt an der Luft. Auch im Alkohol löst sich das Chlorür auf. In der Hitze verliert es sein Wasser und es bleibt reines Manganchlorür zurück. Unter Einwirkung der Luft und des Wassers verwandelt es sich in der Hitze in rothes Oxyd. Es enthält 1 At. Mangan = 355,7 und 2 At. Chlor = 442,6.

1634. **Manganüberchlorid** (Perchlorure de manganèse.) Es existirt auch ein der Mangansäure entsprechendes Chlormangan. Mengt man rothes mangansaures Kali mit konzentrirter Schwefelsäure, so löst sich das Salz bei gelinder Erwärmung auf und die Flüssigkeit färbt sich dunkel olivengrün. Läßt man in die lauwarme Auflösung Stückchen geschmolzenen Kochsalzes fallen, so bildet sich dieses Überchlorid in dunkel-kupferfarbigen Dämpfen. Es ist tropfbar flüssig, sehr flüchtig und zersetzt sich schon bei Berührung mit Wasser in Mangansäure, welche die Flüssigkeit röthet, und in Salzsäure. Man kann diese Auflösung nicht konzentriren, denn die beiden Säuren reagiren auf einander und bilden Chlor und Manganchlorür.

Mangansalze.

1635. Die Manganoxydulsalze sind im reinen Zustand farblos, gewöhnlich aber spielen sie ins Rosenrothe, was von einer Beimischung von Manganoxydsalz herrührt. Durch Schwefelwasserstoff werden die Auflösungen dieser Salze nicht gefällt; dagegen geben die schwefelwasserstoffsauren Schwefelalkalimetalle fleischfarbene Niederschläge. Die kohlensau-

---

tinmetallen oxydiren sich auf ihre Kosten. Alle oxydirbaren Verbindungen wirken eben so. Die organischen Stoffe zerstören sie sehr schnell; z. B. Papier reagirt so schnell, daß man die Auflösung der Säure nicht filtriren kann.

Man bereitet die rothe Säure, indem man das Fluormangan im Maximum, welches ähnlich wie das Manganchlorid dargestellt wird, abdampft. Diese Säure ist flüchtig, riecht eigenthümlich und verwandelt sich in purpurne Dämpfe, wenn man auf ein rothes mangansaures Salz konzentrirte Schwefelsäure gießt.

ren Alkalien fällen sie weiß pulverig; damit die Fällung vollständig geschehe, ist Kochen nöthig. Ammoniak fällt die Hälfte der Basis der Neutralsalze und bildet ein Doppelsalz mit dem übrigen Theil des Salzes. Die sehr sauren Salze werden dagegen durch Ammoniak gar nicht gefällt. Das gelbe Cyaneisenkalium (blausaures Kali) fällt diese Salze weiß. Durch Gallussäure und Weinsteinsäure wird in ihm kein Niederschlag erzeugt. Die sauerkleesauren Salze präzipitiren sie weiß pulverförmig; durch Bernsteinsäure und Benzoesaure Salze keine Fällung.

Die Oxydsalze sind gewöhnlich mit Oxydulsalzen gemengt; noch hat man sie nicht krystallisirt erhalten; in Auflösung sind sie roth, ziemlich unbeständig und leicht zersetzbar durch Körper, welche eine starke Anziehung zum Sauerstoff besitzen. Im Allgemeinen verhalten sie sich wie die Manganfäure. Das rothe schwefelsaure Manganoxyd wird deshalb auch als Reagens zur Erkennung solcher Körper angewendet, welche fähig sind noch mehr Sauerstoff aufzunehmen. Es entfärbt sich dieses Salz dann und verwandelt sich in schwefelsaures Manganoxydul.

1636. Schwefelsaures Manganoxydul (Sulfate de protoxide de manganèse). Es krystallisirt blaß rosenroth und ist im Wasser, aber nicht im Alkohol auflöslich. Man kann es ziemlich stark erhitzen, ohne daß es zersetzt wird, und erhält es dann wasserfrei. Bei hoher Tempe-

1638. Kieselsaures Manganoxyd (Silicate de sesquioxide). Diese Verbindung findet sich als schwarzer Mangankiesel in Piemont und Schweden und kann zur Bereitung des Chlors angewendet werden. Im Feuer verliert es nicht an Gewicht und taugt deshalb nicht zur Gewinnung des Sauerstoffs. Berzelius fand 15 und Berthier 26 Prozent Kieselerde darin; außerdem enthält es auch einige Prozente Thonerde und Eisenoxyd. Es kann als ein Drittel oder ein Viertel kieselsaures Manganoxyd angesehen werden.

1639. Zweifach kieselsaures Manganoxydul (Bisilicate de protoxide de manganèse). Es ist ein als rother Mangankiesel bekanntes Mineral. Man findet dasselbe schön rosenroth krystallinisch blätterig in Longbaushytta in Schweden. Nach Berzelius enthält es 52,6 Manganoxydul, 39,6 Kieselerde, 4,6 Eisenoxyd, etwas Kalk und Wasser.

In Pesillo in Piemont findet sich ein dichtes, graulich schwarzes nicht metallisch glänzendes Mineral, welches ein Gemenge von kieselsaurem Oxydul und Überoxyd ist. Es giebt in der Hitze 6—7 Prozent Sauerstoffgas und kann zur Chlorbereitung benützt werden, wegen seines Gehaltes an Überoxyd. Nach Berthier enthält es 55,6 Überoxyd, 32,9 Oxydul, 6,8 Kieselerde, 2,8 Eisenoxyd und 0,8 Kobaltoxyd.

Analyse manganhaltiger Substanzen.

1640. Sehr leicht läßt sich die Anwesenheit des Mangans erkennen an der violetten Farbe, welche es dem vor dem Löthrohr geschmolzenen Borax ertheilt, so wie auch an der grünen Färbung des damit rothgeglühten Ätzkalis.

Man bestimmt dieses Metall quantitativ als Oxydultoxyd, denn durch Glühen werden alle Oxyde in dieses verwandelt, ohne sich weiter zu verändern. Das Glühen wird in einem Platintiegel vorgenommen.

Von den Metallen der ersten Abtheilung wird es, wenn es mit einer Säure verbunden und aufgelöst ist, durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak als wasserhaltiges Schwefelmetall gefällt. Von der Thonerde scheidet man die Mangan-

oxyde durch Kochen mit Ätzkalilauflösung, vorausgesetz
diese Stoffe als Hydrat vorhanden sind, denn sonst
das Ätzkali keine Scheidung bewirken können.

Da im Handel vielerlei Varietäten von Braunste
kommen, die zur Chlorbereitung sich eignen, so ist e
wichtig beim Einkauf größerer Quantitäten die Wa
prüfen. Bei einer solchen Probe sucht man erstlich zu
wie viel Chlor der fragliche Braunstein mit Salzsäu
fern kann, und zweitens wie viel Säure selbst dazu
derlich ist, denn die Menge derselben variirt sehr na
Gehalt des Braunsteins an Manganoxyd, Eisenoxy
kohlensausauern Kalk, welche noch außerdem in de
neral gewöhnlich vorhanden sind. Man nimmt erstlic
Gramme Braunstein, der vorher zu feinem Pulver ze
worden, bringt ihn in einen Kolben und gießt 25 Kub
meter reine Salzsäure darauf. In den Kolben wird e
bogene Röhre eingepaßt, die in ein mit einem halbe
Kalkmilch gefülltes Glas eingetaucht wird. Nun er
man das Gemenge von Braunstein und Salzsäure
und leitet so das sich entbindende Chlorgas in die Kal
wodurch Chlorkalk gebildet wird. Die Operation ist
digt, sobald der Kolben im Innern ganz farblos er
und aus der Röhre nur noch Wasserdämpfe hervor
Man entfernt nun den Kolben und fügt zu der Ka

obald die Reaktion beendigt ist, mengt man den Rückstand ıd das Chlorwasser mit einander und prüft dann die Flüs- ıkeit auf ihren Gehalt an freier Säure. Dieß geschieht it Marmor, indem man zuerst 30—40 Gramme Salzsäure it 100 Grammen Wasser verdünnt und 1 Stückchen Marmor ıı 25—30 Grammen hineingelegt. Nach einiger Zeit ist die üssigkeit neutral geworden, man wäscht nun das Marmor- ıckchen ab, trocknet, wiegt es und bestimmt so den Ge- ichtsverlust, woraus die Menge der reinen Salzsäure ge- nden werden kann.

Auf gleiche Weise verfährt man, um den nach been- ıgter Einwirkung auf den Braunstein noch in der Flüssigkeit rhandenen Überschuß an Salzsäure zu bestimmen. Man ıeiß wie viel die angewendete Säure wirkliche Salzsäure nthält; ferner wie viel der Rückstand noch freie Säure hat nd daraus läßt sich dann endlich bestimmen, wie viel theils ır Chlorbildung, theils zur Erzeugung von Chlormangan, Chloreisen und Chlorcalcium ꝛc. verbraucht worden.

Gewöhnlich braucht das Manganüberoxyd eine dop- pelt so große Menge Säure als das erzeugte Chlor hervor- bringen könnte.

Das Manganoxyd dagegen erfordert ein dreimal größe- ıes Quantum Salzsäure, als das erhaltene Chlor wieder ıgengen könnte.

Da nun aber diese Oxyde nie rein im käuflichen Braun- stein sind, so muß man immer Proben damit anstellen, um zu finden, wieviel das beigemengte Eisenoxyd, der Kalk und das kieselsaure Manganoxydul Säure aufnehmen, die natür- lich immer als verloren zu achten ist.

Zur Vergleichung verschiedener Braunsteinsorten braucht man nur zu finden, wie viel sie Chlor erzeugen und welche Menge Salzsäure sie dazu erfordern. Man erforscht dann, wie viel von jeder Sorte zur Erzeugung eines Liters Chlor erforderlich ist, und wie viel man dazu Säure braucht. So findet man den Preis eines Liters Chlor, den jede der geprüften Sorte liefert. *)

*) Man kann die Probe auch ganz auf dieselbe Weise anstellen, wenn man zur Chlorbereitung im Großen statt der Salzsäure, Schwefelsäure und Kochsalz

anwendet, denn der mit Kalk, Eisenoxyd ꝛc. verunreinigte Braunstein bi
dann um so mehr Schwefelsäure, welche diese fremdartigen Gemeng
binden.

Anwendung des Mangans und seiner Verbindun
Das Metall für sich allein wird nicht gebraucht, aber legirt mit Kupfe
Zink liefert es ein schönes Weißkupfer, was neuerdings zu Quincaillerie-
ren aller Art verarbeit wird. Auch in manchen Stahlsorten bildet es
wesentlichen Bestandtheil, vorzüglich in den aus Spatheisenstein dargeſt
Die natürlichen Manganoxyde werden hauptsächlich zur Chlorbereitung
wendet; auch in den Glashütten wird es zur Entfärbung des Glases ang
det, vorzüglich wenn es durch kohlige Substanzen gefärbt ist, die durc
Sauerstoff des Braunsteins verbrannt werden. Wird davon zu viel zug
oder geht die Glasmasse auf die Neige, so wird das Glas violett, inde
das Manganoxydul wieder in Oxyd verwandelt; etwas zugesetzte Kohle
dann sogleich wieder eine Entfärbung bewirken, die im Gegentheil
Salpeterzusatz wieder hervorgebracht wird. Der Braunstein wird ferne
den Töpfern zur braunen Glasur und in der Porzellan- und Glasmaler
braucht. Das Chlormangan versuchte man beim Cattundruck anzuwende
dem es ein schönes haltbares Braun geben soll. Nach Hünefeld e
sich das mineralische Chamäleon zur gänzlichen Entfuselung des Branntw

A. (

Capitel II.

Eisen. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Eisen.

(Lat. ferrum. Franz. Fer.)

1641. Die Eigenschaften des reinen Eisens sind erst neuster Zeit genauer untersucht worden. Das Eisen, e es zu den mannigfaltigsten technischen und ökonomischen ecken verarbeitet wird, ist nicht rein und enthält stets nigstens ein halb Prozent Kohlenstoff. Will man ein ganz hlenstofffreies Eisen darstellen, so muß man die Oxyde sselben durch reines Wasserstoffgas reduziren; man erlt es dann in Schwammform. Seine Eigenschaften sind diesem Falle nur wenig von denen des gewöhnlichen Eisens rschieden: es ist etwas weicher, bläulich grau und minder melzbar; vor einem guten Gebläse läßt es sich jedoch noch ymelzen. Broling stellte ganz reines Eisen dar, indem gute Eisenfeilspäne mit Eisenoxyd in Tiegel packte und er dem Gebläse einer Schmiedesse schmolz. Das erhaltene isen wog 7,8439, während das gewöhnliche nur 7,788 höchens wiegt. Das spec. Gew. des im Handel vorkommenen Eisens ist ungefähr 7,700. Im kalten Zustand ist das isen sehr magnetisch, es verliert aber diese Eigenschaft in er Weißglühhitze. Erst in sehr starker Weißglut, die von Mackenzie auf 138° und von Morveau auf 175° Wedgwood geschätzt wurde, schmilzt es. Bei 90 oder 95° Wedgwood wird es so weich, daß es geschweißt werden kann. Noch hat man das Eisen nicht verflüchtigen können.

1642. Reines Eisen besitzt stets dieselben Eigenschaften, allein das käufliche Eisen ist sehr verschieden, entweder

weil es mehr oder weniger Kohlenstoff enthält, oder weil manchmal Spuren von Phosphor oder Schwefel darin sind. Überhaupt verändern die hämmerbaren Metalle ihre Eigenschaften sehr merklich durch die Anwesenheit des einen oder andern dieser drei Körper, selbst wenn die Menge derselben so gering ist, daß sie kaum auf analytischem Wege bestimmt werden kann. Dieser Umstand veranlaßte, daß man das käufliche Eisen in verschiedene Sorten eintheilt, welche in der practischen Anwendung derselben begründet sind, und deren wahren chemischen Unterschied vielleicht einst die Analyse noch nachweisen wird.

Das gute Eisen hat eine feinkörnige Textur, ohne jedoch im Geringsten blättrig zu seyn. Die feinen Körner werden auf dem Bruche hackig. Wird es hellroth geglüht und in Stäbe geschmiedet, so bekommt es eine faserige Textur, welche vorzüglich beim Abreißen einer Stange bemerkbar wird. Auf dem Bruche zeigen sich mehr oder minder lange Fasern je nach der Güte des Eisens. Bricht das Metall glatt ab, so muß das Korn genau untersucht werden, denn die natürliche Textur desselben ist eigentlich körnig und erst unter dem Hammer oder der Walze wird sie faserig. Ein gutes aber schlecht geschmiedetes Eisen kann also leicht nicht faserig auf dem Bruche seyn. In diesem Falle giebt die Beschaffenheit des Korns Aufschluß über die Qualität desselben: ist das Eisen feinkörnig und dicht, so

Tredgold fand, daß ein Eisenstäbchen von einem ıdratmillimeter Queerdurchschnitt bei einer Belastung von 8 Kilogr. seine Länge um 0,000714 vermehrt, dabei aber) keine merkliche Veränderung seiner Textur erleidet. leau dagegen räth mit 6 Kilogr. Belastung bei einer 'e von einen Quadratmillimeter aufzuhören. *) Zwi- n diesen Grenzen kann die Verlängerung mit dem Ge- ;te im Verhältniß stehend betrachtet werden. Werden e wieder weggenommen, so nimmt das Eisen seine ur- inglichen Dimensionen wieder an.

Belastet man stärker, so nimmt die Verlängerung sehr ıell zu und beträgt im Moment des Abreißens 0,18 bis der anfänglichen Länge. Das Eisen verliert nach und h die Eigenschaft, bei Abnahme des Gewichtes seine ur- änglichen Dimensionen wieder anzunehmen. Aus den mnigfaltigen, in dieser Hinsicht angestellten Versuchen erge- ı sich nach Karsten im Durchschnitt folgende Resultate:

				Zum Zerreißen erforderliches Gewicht.	
n in viereckigen Stangen von	26 Mill.	jede Seite		40 Kilogr.	für den Quadratmill.
desgl.	13	—	—	50	desgl.
desgl.	6,5	—	—	60 — 68	desgl.
ıkraft nicht ausgeglüht	. . . . .			89	desgl. Maximum
;gl. ausgeglüht	. . . . .			44	desgl.

Bei Bauten von Wichtigkeit dürfen sich jedoch die Bau- ister nicht auf die im Voraus gefundenen Zahlen verlas- ı, sondern müssen das anzuwendende Eisen jedesmal einer eciellen Prüfung unterwerfen. In der gewöhnlichen Pra- ; wendet man jedoch zur Erforschung der Zähigkeit dieses letalls Mittel an, die schneller ein Resultat geben; man ıläge nämlich auf die Stäbe, welche auf den Rand eines mbosses gelegt werden und biegt sie dadurch hin und her,

*) Die gründlichsten und ausführlichsten Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Eisens hat Lagerhjelm neuerdings geliefert und die Resultate, derselben in dem Werke „Versuche zur Bestimmung der Dichtheit, Gleichartigkeit, Elastizität, Schmiedbarkeit und Stärke des gewalzten und geschmiedeten Eisens" bekannt gemacht. Der gelehrte Verfasser hat durch seine Versuche vorzüglich zu entscheiden gesucht, worin der Unterschied des gewalzten und gehämmerten Eisens besteht; eine Frage, deren Beantwortung sowohl in wissenschaftlicher als in technischer Beziehung von großer Wichtigkeit ist. A. u. E.

bis sie brechen. Die Güte des Eisens wird dann nach d
Zahl der Schläge bestimmt, welche es aushält, ohne zu b
chen. Außer dieser Zähigkeit, welche ihm bei gewöhnlic
Temperatur nicht mangeln darf, muß es noch andere wi
tige Eigenschaften besitzen, um sich in der Schmiede gut
arbeiten zu lassen. Auch in dieser Beziehung hat man d
Eisen vorher genau praktisch zu untersuchen. Bei hel
Rothglut, in der Schweißhitze müssen die Eisentheilchen f
zusammenlöthen oder schweißen, und in diesem Zustand m
es zugleich so zäh seyn, daß es sich unter dem Hamm
strecken und verschiedenartig formen läßt, ohne daß es
zerbröckelt, berstet oder gar bricht.

1644. Man unterscheidet mehrere Qualitäten d
Eisens, je nach dem Vorhandenseyn besagter Eigenschaft
Läßt sich das Eisen unter dem Hammer leicht zusammenbr
gen ohne zu brechen, so wird es weich genannt; leistet
aber hier einen starken Widerstand, so heißt es hart; z
nennt man es, wenn es sich sowohl kalt oder warm mehr
Male hin und her biegen läßt ohne zu brechen; spröd
oder kalt brüchiges Eisen widersteht dagegen kalt kein
heftigen Schlag, obgleich es sich zuweilen in der Hitze lei
schmieden läßt; warmbrüchiges Eisen läßt sich wiederum
Gegentheil kalt arbeiten, allein bei Rothglut bricht
Durch Verbindung dieser verschiedenen Eigenschaften ent

kommen, ist aber minder weich als das Vorige. Seine asern sind silberweiß und zeigen sich nur an kleinen roben. Im Essenfeuer wird es besser, und zwar weil mehr Kohlenstoff enthält als das Vorige. Das eindrinde Oxyd wird auf Kosten des darin enthaltenen Kohlenoffs reduzirt und dadurch wird das Eisen weicher.

3.) Weiches und sprödes Eisen. Es läßt sich arm leicht biegen, aber kalt bricht es. Die Fasern sind unkelgrau und kurz. Wird das weiche und zähe Eisen im Schmieden verbrannt, so verwandelt es sich in diese erte. Dieser Fehler rührt vorzüglich von der Einlagerung ner kleinen Menge Eisenoxydes zwischen die metallischen sentheilchen her.

4.) Hartes und sprödes Eisen. Der Kohlenffgehalt ist zu groß, was von einem fehlerhaften Frischen rzurühren scheint. Es läßt sich schwer schmieden und icht schon kalt beim Daraufschlagen; zuweilen bricht es ch warm.

5.) Weiches und brüchiges Eisen. Es kann lt geschmiedet werden und läßt sich mit Vorsicht biegen, stige Schläge machen es abspringen. Spuren von Phosor reichen schon hin einem kohlenstoffarmen Eisen diese lerhafte Beschaffenheit zu ertheilen.

6.) Hartes und brüchiges Eisen. Dieses entlt mehr Kohlenstoff als das vorige, ist aber auch phoserhaltig; man nennt es gewöhnlich kaltbrüchig. Warm ;t es sich biegen, kalt bricht es äußerst leicht. Die Phosermenge, welche im Stabeisen vorhanden seyn kann, ist r verschieden. Karsten, der phosphorhaltiges Eisen tersuchte, fand 0,75 Prozent in einer Stange, welche mehnal hin und her gebogen werden konnte. Eine zweite nder zähe Stange enthielt 0,81. Das untersuchte Eisen r von Torgelow in Pommern. Im Eisen von Peitz der Neumark variirte die Phosphormenge zwischen 0,66 0,84 Prozent. An beiden Orten schmelzt man Sumpferz, lches viel phosphorsaures Eisen enthält.

Enthält das Eisen nur 0,3 Phosphor in 100, so kann mit den besten Sorten ohne Nachtheil verschmiedet werden.

Bei ½ Prozent Phosphorgehalt ist es schon bedeutend weniger zäh, allein um entschieden kaltbrüchig zu seyn, sind wenigstens 0,60 Prozent nöthig.

Ein Phosphorgehalt ist dem Eisen stets nachtheilig bei der Stahlfabrikation, mag derselbe auch noch so klein seyn.

7.) Hartes und rothbrüchiges Eisen. Es enthält etwas Schwefel, läßt sich kalt biegen, bricht aber im rothglühenden Zustand. Zuweilen tritt diese Eigenschaft nicht besonders hervor und dann läßt sich das Eisen in der Weißglühhitze schmieden und schweißen, bricht aber in der Rothglut.

Nach Karsten sind 0,0004 Schwefel schon hinreichend, um das Eisen rothbrüchig zu machen. Diese Eigenschaft zeigt sich, wenn man dasselbe zu schmieden oder schweißen versucht.

1645. Unter den Substanzen, welche im Eisen vorkommen können, giebt es einige, welche sehr wesentlichen Einfluß auf die technischen Eigenschaften dieses Metalls äußern. Z. B. wenn von Kalium oder Natrium nur 0,000 vorhanden sind, so machen diese es schon minder schweißbar und härter. Beide Metalle verhalten sich in dieser Hinsicht wie das Silber, von dem 0,0004 dieselbe Wirkung äußern. Glücklicherweise besitzt das Calcium, welches so häufig im Eisen vorkommen kann, während die erwähnten Metalle nur selten sich darin finden, diese Eigenschaft nicht in

men und Ursprung der Eisensorte.	Kohlenstoff in 1,00000.	Silicium in 1,00000.	Phosphor in 1,00000.	Mangan in 1,00000.
wedisches Eisen ste Qualität . .	0,00293	Spuren	0,00077	Spuren
gleichen zweite ualität	0,00249	0,00025	Spuren	Spuren
en von Creusot	0,00159	Spuren	0,00412	Spuren
en aus der Champagne	0,00193	0,00412	0,00210	Spuren
en, welches aus ariser altem Eisen dargestellt war	0,00245	0,00210	0,00160	Spuren
en von Berri .	0,00162	Spuren	0,00177	Spuren
rödes Eisen von r Mosel	0,00144	0,00070	0,00510	Spuren

Aus den hier aufgeführten Resultaten der chemischen lyse ergiebt sich, daß selbst das reinste Eisen noch etwas lenstoff enthält, welcher durch das Frischen nicht weggeft werden kann, und der ohne Zweifel Einfluß auf die ischen Eigenschaften desselben hat. Das Silicium mag ich wie der Kohlenstoff die Qualität des Eisens verän; wie Phosphor und Schwefel wirken, haben wir be gesehen.

1646. In der Natur existiren sehr verschiedenartige bindungen des Eisens, die zum Theil in großen Massen ommen; selten aber findet sich das Eisen im reinen Zu oder gediegen. In Canaan (Connecticut) fand man egenes Eisen in Gängen eines Quarzfelses oder in dün Lagen im Glimmerschiefer. Die Stücke waren ein hal Pfund schwer. Die Structur desselben ist krystallinisch deutet auf tetraedrische Form hin. Das spez. Gew. irt zwischen 5,95 und 6,72. Es enthält kein fremdes all, ist aber von Graphitschüppchen durchdrungen und rt sich hierdurch dem natürlichen Stahl. Die geringe tigkeit dieses Eisens läßt einigen Zweifel über seine heit.

Metallisches Eisen oder vielmehr Legirungen desselben kommen auch in den Meteorsteinen vor.

Man kennt vom Eisen zwei verschiedene Oxyde: das Oxydul und das Oxyd; außerdem existirt noch eine Verbindung beider, die man lange unter dem Namen des schwarzen oder magnetischen Oxydes oder Eisenmohrs als eine besondere Oxydationsstufe aufführte.

Eisenoxydul. (Protoxide de fer.)

1647. Das Eisenoxydul ist noch nicht isolirt dargestellt worden; es bildet die Basis der grünen Eisensalze. Vermittelst Ätzkali läßt es sich aus den Oxydulsalzen als Hydrat abscheiden. Der Niederschlag ist schmutzig weiß und verwandelt sich durch Erhitzung in schwarzes Oxyd, indem er sein Wasser verliert und Wasserstoff dabei entbindet.

Das Eisenoxydul ist eine sehr kräftige Basis; es bildet sich auch bei Auflösung des Eisens in einer verdünnten Säure, wenn es nämlich auf Kosten des Wassers, nicht aber der Säure sich oxydirt. Auf diese Weise bestimmt man auch die Zusammensetzung des Oxyduls, denn man braucht nur die Menge des Wasserstoffs zu messen, welche sich bei der Auflösung eines bestimmten Quantums metallischen Eisens in verdünnter Schwefelsäure entbindet.

Es besteht aus 1 At. Eisen = 339,1 und 1 At. Sauerstoff = 100 und in 100 Thl. aus 77,23 E. und 22,77 S.

[illegible]

was vorzüglich dann Statt findet, wenn man es aus seinen salzigen Auflösungen durch überschüssiges Ammoniak fällt, wobei sich dann auch ein auflösliches Doppelsalz bildet. Die Auflösung des Oxyduls in Ammoniak wird an der Luft sogleich zersetzt, indem ersteres in Oxyd übergeht; durch Kochen wird es dagegen nicht zersetzt.

Das Eisenoxydul entzieht vielen Körpern Sauerstoff und reagirt auch außerdem auf eine merkwürdige Weise, wovon bei Betrachtung der Eisenoxydulsalze weiter unten die Rede seyn wird.

Eisenoxyd.

(Synon. Eisensafran. Lat. Ferrum oxydatum, Crocus martis. Franz. Peroxide oder sesquioxide de fer.)

1648. Dieses Oxyd erhält man bei vielen chemischen Operationen; es findet sich auch häufig in der Natur und zwar entweder rein oder als Hydrat.

Als Pulver ist es blutroth, diese Farbe verändert sich aber nach der Temperatur, welcher es ausgesetzt war. In der hellen Rothglühhitze wird es violett und bleibt so auch nach dem Erkalten. In einer niedrigern Temperatur wird es heller roth. Dieses Oxyd ist nicht magnetisch. Im Essenfeuer sintert es zusammen, ohne jedoch zu schmelzen und löst sich dann sehr schwierig in Säuren auf. Das spez. Gew. ist nach Boullay = 5,225. Es besteht aus 2 At. Eisen = 673,43 und 3 At. Sauerstoff = 300 oder enthält in 100 Th. 69,34 E. und 30,66 S. Man findet diese Zusammensetzung, indem man das Eisen durch Salpetersäure in salpetersaures Eisenoxyd verwandelt und das Produkt glüht, wobei man das reine Oxyd als Rückstand erhält.

Das Eisenoxyd gehört zu den indifferenten Oxyden; die Salze desselben sind auch nur schwierig neutral darzustellen. In mehreren Fällen spielt es die Rolle einer Säure; es verbindet sich aber weder mit Kali noch mit Natron und löst sich auch in Ammoniak nicht auf. Durch diese Basen wird es in gelblich braunen Flocken aus seiner

Auflösung vollkommen gefällt und zwar als Hydrat. Le
res löst sich sehr leicht wieder in Säuren auf, wird es
durch Glühen seines Wassers beraubt, so vermindert
dessen Auflöslichkeit sehr; ist es aber sogar einer Weiß
ausgesetzt worden, so löst es sich nachher nur noch in
konzentrirten und kochenden Säuren langsam auf.

1649. Einige Oxyde und namentlich das Eisen
besitzen eine merkwürdige Eigenschaft. Sind sie nämlich
Säuren zu auflöslichen Salzen verbunden, so werden
nach H. Rose's Erfahrung durch die Alkalien leicht
vollständig gefällt; fügt man aber der Auflösung Blutw
oder im warmen Wasser aufgelöste Gallerte, arabis
Gummi, Stärkezucker, Harnzucker, Glycerin, Mannazucke
hinzu, so erfolgt durch Alkalien keine Fällung des Eisen
des mehr. Weinstein-, Zitronen-, Apfel-, Schleim-, Ch
und Gallert-Säure wirken eben so. Überhaupt scheinen
organischen Stoffe, welche sich nicht unzersetzt verflücht
lassen, diese Eigenschaften zu besitzen; dagegen zeigen
flüchtigen Stoffe kein solches Verhalten. Eine Ausna
davon macht die Harnsäure, denn obschon sie in der
zersetzt wird, so verhindert sie doch die Fällung des Ei
oxydes nicht. Auch die Thonerde besitzt diese Eigensch
allein es bedarf einer großen Menge organischer Stoffe,
ihre Fällung zu verhindern.

1650. Nach Magnus wird das Eisenoxyd b

schaft gar nicht, woraus folgt, daß das bei höherer Temperatur reduzirte Eisenoxyd nicht pyrophorisch ist. Es gilt dieß jedoch nur vom reinen Eisenoxyd, denn Thonerde haltiges ist stets pyrophorisch, und wenn es auch nur 4 bis 12 Proz. davon enthält. In solchen Gemengen wird das Eisenoxyd nur allein reduzirt und die Thonerde, die es fein zertheilt erhält, verhindert das Zusammenbacken der Eisentheilchen und erleichtert somit das Eindringen der zündenden Luft. Kobalt, Nickel und sogar Kupfer besitzen ebenfalls diese schwer erklärliche Eigenschaft, die also denjenigen durch Wasserstoff reduzirbaren Metallen zuzukommen scheint, welche schwer schmelzbar sind und deren Oxyde in der Hitze nicht für sich reduzirbar ist. Magnus nimmt an, daß die Entzündung durch die von der Kondensation der Luft herrührenden Erwärmung bewirkt werde. Ohne Zweifel ist dieß mit eine Hauptursache, allein sie erklärt weder den Einfluß des Wasserstoffs noch den der Kohlensäure.

Die Reduktion des Eisenoxydes durch Wasserstoff bietet ein sehr einfaches und ganz vorzügliches Mittel zur Analyse desselben dar, und sie ist auch das einzige Verfahren zur Darstellung des reinen Eisens. Die Kohle reduzirt ebenfalls das Eisenoxyd leicht und zwar in der Kirschrothglühhitze schon, wobei sich Kohlenoxydgas bildet.

Das Chlor wirkt kräftig auf das Eisenoxydhydrat und bildet damit Chloreisen und chlorsaures Eisenoxyd. Schwefel verwandelt es in der Rothglut in Schwefeleisen, indem sich zugleich schweflichte Säure erzeugt. Der Phosphor bildet damit unter denselben Umständen Phosphoreisen und phosphorsaures Eisenoxyd.

Durch Kalium und Natrium kann es reduzirt werden.

1651. Das Eisenoxyd ist sehr weit in der Natur verbreitet. Es kommt in verschiedenen Formen und bisweilen ganz rein vor. Als Eisenglanz ist es fast ganz schwarz, metallisch glänzend, giebt aber zerrieben ein rothes Pulver; eine Varietät desselben ist der aus dünnen, metallisch glänzenden Schuppen bestehende Eisenglimmer. Als Blutstein ist es dunkelroth in konzentrisch strahligen Massen, die auf dem Strich blutroth sind. Das Eisenoxyd kommt fer-

ner als dichter körniger und erdiger Rotheisenstein vor. Diese natürlichen Eisenoxyde sind meist Gemenge mit Thon, kohlensauern Kalk und Manganoxyd und nicht selten auch mit Sand verunreinigt.

Das krystallinische natürliche Eisenoxyd ist schwierig in Säuren auflöslich, und man behandelt es deshalb bei Analysen mit kochendem Königswasser. Zuweilen enthält es Kieselerde, Kalkerde, phosphorsauren Kalk und Arsenickies; auch Schwerspath seltener aber Schwefelkies begleitet dasselbe. In der neusten Zeit hat man auch im natürlichen Eisenoxyd Spuren von Ammoniak angetroffen.

Man findet den Eisenglanz und Rotheisenstein überhaupt an vielen Punkten der Erde; am berühmtesten ist der von der Insel Elba, der schon von den alten Römern bergmännisch gewonnen wurde. Er liefert gewöhnlich ein gutes Eisen.

Nachstehende Analysen zeigen wie verschiedenartig diese Eisensteine zusammengesetzt sind:

	Moselldepartement (1)	Afrikanisches Mineral (1)	Bihain (2) (Luxemburg)	Framont (3)	Lavoulte (1)
Eisenoxyd	93,30	99,00	87,0	94,0	93,3
Magnanüberoxyd	0,00	0,40	2,5	2,0	0,0
Kieselerde	6,80	0,00	5,0	2,0	3,04
Thonerde	2,00	0,40	2,0	Thon 0,0	
Wasser	0,15	0,15	3,5	2,0	3,03
	102,25	99,95	100,0	100,0	99,37

weilen Kugelform und heißt dann Sumpferz. Selten kommt es rein vor und ist gewöhnlich mit Thon, Kieselerde oder Kalk gemengt; auch Manganoxyd ist ein häufiger Begleiter desselben. Man fand es zuweilen mit Thonerdehydrat, ja selbst mit Titan. Manche erdige Eisenoxydhydrate enthalten auch kohlensaures und kieselsaures Zink; andere phosphorsaures Eisen. Abgesehen von diesen zufälligen Beimischungen, so ist die Zusammensetzung des natürlichen Hydrats doch nicht immer dieselbe, gewöhnlich enthält es 14—15 Proz. Wasser, oder besteht aus 2 At. Eisenoxyd = 1956,84 und 6 At. Wasser = 337,50.

Man findet zuweilen Hydrate, welche 9—10 Proz. Wasser, andere dagegen, welche bis 20 Proz. enthalten; aus nachfolgenden Analysen ist die Verschiedenheit der Mischung natürlicher Eisenoxydhydrate ersichtlich.

	Faseriges von Vicdessos (1)	Dichtes von der Insel Elba (1)	Dichtes vom Niederrhein (2)	Vom Cher-depart. (3)	Vom Mosel-depart. (3)
Eisenoxyd	82,00	83,00	80,25	82,20	85,10
Wasser	14,00	12,00	15,00	12,20	12,20
Manganoxyd	2,00	Spur	0,00	3,80	0,00
Kieselerde	3,00	5,00	3,75	0,02	0,02
Thonerde	0,00	0,00	0,00	2,00	2,70
	101,00	100,00	99,00	100,22	100,02

Selten übersteigt der Wassergehalt 16 Proz., sinkt aber oft auf 9—10 Proz. herab.

1653. Das körnige Eisenoxydhydrat zeigt eine noch weit weniger konstante Mischung, und ist, wie aus nachstehenden Analysen ersichtlich, stets mit verschiedenen Mineralstoffen verunreinigt.

	Von Berri (1)	Vom Correzedep. (2)	Vom Yonnedep. (2)
Eisenoxyd	70,00	61,00	63,7
Wasser	15,00	15,00	14,00
Manganoxyd	0,00	0,00	0,70
Kieselerde	6,00	12,00	6,40
Thonerde	7,00	12,50	3,10
kohlens. Kalk	0,00	0,00	7,00
phosphors. Kalk	0,00	0,00	5,10
	98,00	100,50	100,00

*) (1) D'Aubuisson. (2) Vauquelin. (3) Berthier.

**) (1) D'Aubuisson. (2) Berthier.

Alex. Brongniart zeigte, daß sich zwei Varietäten körniger Eisensteine nach ihrem geognostischen Vorkommen von einander unterscheiden lassen. Die eine ist das oolitische oder rogensteinartige Eisenoxydhydrat, bestehend aus glänzenden Körnern, welche nicht größer als Hirsenkörner sind. Man findet sie in den mittlern und untern Lagen des Jurakalkes. Selten giebt diese Varietät gutes Eisen, was Brongniart einem Gehalt an phosphorsauren Salzen zuschreiben zu müssen glaubt, welche von den darin vorkommenden Resten von Meerschaalthieren herrühren mögen.

Die zweite Varietät ist das Bohnenerz, welches oft aus runden glänzenden Körnern besteht, die jedoch größer als die vorigen sind. Sie haben wenigstens Erbsengröße und erreichen oft den Umfang einer Faust, ja selbst eines Kopfes. Die größern Körner sind gewöhnlich knollig. Es kommt dieses Mineral nur in den jüngsten Gebirgsformationen vor und ist höchstens durch Dammerde oder aufgeschwemmtes Land bedeckt. Schaalthiere finden sich darin nicht vor, jedoch zuweilen, obschon selten Knochen von Säugethieren. Das Bohnenerz giebt gewöhnlich gutes Eisen, was Brongniart der Abwesenheit von phosphorsauren Salzen zuschreibt. Um diesen Punkt gehörig auszumitteln, wären Analysen erforderlich, die sowohl in metallurgischer als in naturgeschichtlicher Hinsicht interessante Aufschlüsse geben dürften.

:denen Verhältnissen. Man findet ferner Sand, Thon, auren Kalk und Magnesia, Bitumen und selbst Chrom- arin, wie aus nachstehenden Analysen ersichtlich ist.

s der Neumark (1)	Von Smaland in Schweden (2)	Von Schleswig (3)	Von Münsterberg (1)	Von Cassel
d . 67,50	62,56	62,92	51,92	55,65
dul . 0,00	0,00	0,00	7,50	2,80
oxyd 1,50	2,60	4,18	3,20	1,25
rsäure 8,00	0,68	3,44	3,91	2,50
de . 0,00	20,40	8,12	3,89	7,15
ia . 0,00	5,80	0,00	0,00	0,00
Kalk 0,00	0,00	0,00	0,00	1,60
:e . . 0,00	0,00	4,60	0,00	0,00
n . . 0,00	0,00	0,00	0,10	0,10
. . 23,00	7,50	18,40	29,10	17,60
. . . 0,00	0,00	0,00	1,00	11,35
100,00	99,54	101,66	100,62	100,00

)er Hauptcharakter des Raseneinsteins ist sein starker t an Eisenoxydhydrat. Das darin befindliche Eisen- loxyd kann von der Reaktion organischer Substanzen ıren; seine Menge ist sehr verschieden. Der Wasser- variirt gewöhnlich zwischen 17 bis 21 Prozent. Pfaff in Schleswig zwei Varietäten von Raseneisenstein, : nur Eisenoxydul mit erdigen Substanzen gemengt lten, nebst etwas hygrometrischem Wasser.

Ocher. (Ocres.)

1655. Die verschiedenen Ocherarten sind entweder oxyd oder Eisenoxydhydrat, welches mit einer ziemlich htlichen Menge Thon oder Mergel gemengt ist. Der e Ocher enthält Eisenoxyd, der gelbe Eisenoxydhy- und der braune ein Gemenge dieses Hydrates mit ganoxydhydrat (Umber).

Rother Ocher. Der Röthel gehört hierher; er sich zwischen Thonschiefer und zeigt selbst eine schief- Struktur. Im Bruche ist er matt und erdig und schreibt Papier. Man schneidet den Röthel und faßt ihn in als Rothstifte, die aber häufig von schlechter Beschaf-

1) Karsten. (2) Morell. (3) Pfaff.

senheit sind. Um diesem Übelstand zu begegnen, ver man jetzt künstliche Rothstifte. Nach Lomet sch man den gestoßenen Röthel, um die gröbern sandigen abzusondern. Das feine, zuletzt sich absetzende Pulver dann mit Gummiwasser gemischt, hierauf bis zur erfo chen Teigkonsistenz abgedampft, in Stifte geformt u Schatten getrocknet. Man kann die Stifte etwas machen, wenn man dem Teige Seife zusetzt, alle Striche werden dann zuweilen ziemlich glatt. Nach den Vorschriften erhält man Rothstifte von verschi Beschaffenheit.

Röthel.	Arabisches Gummi.	
1000	31	Stifte, sehr weich, jedoch zu große nungen tauglich.
1000	36	„ markig, etwas weich, aber zu Zeichnungen vortrefflich.
1000	42	„ schon etwas fest, aber ablaff deshalb ganz zum gewöhnlic brauch geeignet.
1000	47	„ ein wenig fester, und ganz z Gegenständen sich eignend.
1000	52	„ sehr fest; zur Vollendung tailpartien.
1000	57	„ hart; sie lassen sich nur äußer rig gebrauchen.
	Hausenblase.	
1000	62	vortrefflich; andere Prapartie

Gelber Ocher. Dieser ist ein Gemenge von Thon und Eisenoxydhydrat. Wahrscheinlich ist das Hydrat des gelben Ochers verschieden von dem der Brauneisensteine, und zwar reicher an Wasser als dieses. Proust fand in einem ganz reinen, nicht mit Thon gemengten Eisenocher von Artana: Eisenoxyd 78,57 und Wasser 21,43, oder 1 Atom vom Erstern und 4 Atome des Letztern. Vielleicht ist der gelbe Ocher ein Hydrat von bestimmter Zusammensetzung, allein da er fast stets mit Thon gemengt ist, so läßt sich dieß sehr schwer ausmitteln. Folgende Analysen zeigen die Verschiedenheit der chemischen Konstitution gelber Ocher.

	Ocher von Pourrain (1)	kalzinirter Ocher von Pourrain (2)	kalzinirter Ocher von Bitry (2)
Eisenoxyd	12,4	20,0	3,0
Thon	80,0	74,0	94,0
Wasser	7,6	0,0	0,0
Kalk	0,0	5,0	3,0
	100,0	99,0	100,0

Ist die letztere Analyse richtig, so enthält der Ocher von Bitry nur sehr wenig Eisenoxyd. In Frankreich wird gelber Ocher gegraben zu Vierzon (Berri), Thonnay (Brie), in Bitry (Niévre-Depart.), Bourges bei Moragne, Pourray bei Auxerre und in Alais (Gar-Depart.) ꝛc.

Man schlämmt den Ocher gewöhnlich, um ihn von den gröbern sandigen Körnern zu scheiden, und bringt dann die getrocknete pulverisirte Masse in den Handel. Soll der gelbe Ocher in rothen verwandelt werden, so glüht man ihn in Flammöfen so lange, bis er die gewünschte Farbe erhalten hat.

Brard machte auf einen Ocher aufmerksam, der sich zu Combal in Savoyen findet; dieser unterscheidet sich von den gewöhnlichen Ochern und hat eine sehr schöne Farbe. Nach Laugier enthält er in 100 Thl. Kieselerde 44, Thonerde 20, Eisenoxyd 19, Bleioxyd 3, Kalk 2, Kupferoxyd 1,5, Magnesia 1, Wasser 7.

Wahrscheinlich hat die Gegenwart von Kupfer und Bleioxyd Einfluß auf seine Farbe.

1656. Umbra. Die von den Malern angewandte Umber ist gewöhnlich ein Gemenge von Eisen- und Man-

ganoxydhydrat. Zuweilen nennt man auch die erdige Braunkohle so, allein in dieser ist die Humussäure der färbende Bestandtheil. Klaproth fand in einer Umber von der Insel Cypern: Eisenoxyd 48, Manganoxyd 20, Kieselerde 13, Thonerde 5, Wasser 14.

Die Umber ist sonach Eisenoxydhydrat, welches durch Manganoxydhydrat braun gefärbt ist. Sie wiegt ungefähr 2, zerfällt leicht im Wasser und klebt an der Zunge; sie kommt in derben Massen vor, ist weich, zerreiblich und färbt stark ab. Man wendet sie in der Porzellanmalerei zu Braun an.

Ein der Umbra ähnliches Produkt ist wahrscheinlich auch die Erde von Siena, die aber weniger Manganoxyd enthält. Sie kommt bei Siena in Italien vor und wird in der Ölmalerei angewendet. Durch Glühen wird sie röthlich braun und heißt dann gebrannte Erde von Siena.

Eisenoxyd-Oxydul.

(Synon. Eisenmohr. Lat. Oxidum ferroso-ferricum, Aethiops martialis. Franz. Deutoxide de fer.)

1657. Man begreift unter diesem Namen verschiedene Gemenge von rothem Eisenoxyd und Eisenoxydul. Diese sind kalzähnliche Erde, welche sich unter einander so ähnlich

Der Hammerschlag ist sehr magnetisch, besitzt ein spez. Gew. von 5,48 und erscheint als Pulver graulich-schwarz und glanzlos. Obschon dieses Oxyd ursprünglich geschmolzen ist, so läßt es sich doch nur sehr schwierig aufs Neue schmelzen, was andeutet, daß bei seiner Bildung eine sehr hohe Temperatur Statt finden muß. Das Hammerschlagoxyd entsteht immer, wenn das weißglühende Eisen mit einem höhern Oxyde in Berührung kommt, so wie auch, wenn man eine Eisenmasse bei sehr hoher Temperatur unvollkommen oxydirt. Es findet diese Oxydbildung sogar Statt, wenn man Eisen in reinem Sauerstoffgase verbrennt. Beide Resultate beweisen, daß der Hammerschlag die niedrigste Oxydationsstufe des Eisens ist, welche im isolirten Zustand existiren kann. Versucht man, den Hammerschlag theilweise zu desoxydiren, so wird er stets zu Metall reduzirt, ohne Oxydul zu bilden. Es geht daraus hervor, daß das Hammerschlagoxyd nur dann rein ist, wenn es in Gegenwart eines Überschusses von metallischem Eisen erzeugt worden; man findet gewöhnlich darin auch zwei von einander trennbare Lagen, deren eine 27 Prozent Sauerstoff und die andere 25 Prozent enthält. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die eine ein unveränderliches Gemisch ist, während die Zusammensetzung der andern nach der Dauer des Luftkontaktes veränderlich seyn mag.

Mit Schwefelsäure und Salzsäure behandelt giebt das Hammerschlagoxyd Eisenoxyd- und Eisenoxydul-Salze. Berthier fand immer in 100 Hammerschlag 34—36 Eisenoxyd; es besteht demnach derselbe aus

4 At. Eisenoxydul	= 64,2	oder aus 6 At. Eisen	= 74,5
1 At. Eisenoxyd	= 35,8	— — 7 At. Sauerstoff	= 25,5
	100,0		100,0

Mosander fand dagegen den Hammerschlag zusammengesetzt aus 72,92 Oxydul und 27,08 Eisenoxyd. Der Hammerschlag enthält bisweilen auch Eisenoxydulsilikat, ja sogar metallisches Eisen. Im ersten Fall bleibt bei der Auflösung Kieselerdehydrat zurück, und im zweiten entbindet sich Wasserstoffgas.

1659. b. Oxyd durch Wasserzersetzung. Leitet man Wasserdämpfe über rothglühendes Eisen (4), so bildet sich ein besonderes Oxyd und Wasserstoffgas wird frei. Das erhaltene Oxyd ist glänzend schwarz, sehr magnetisch, krystallinisch und wiegt 5,4. In Säuren löst es sich auf und bildet damit Eisenoxydul- und Oxyd-Salze; es besteht demnach aus Oxydul und Oxyd. Gay-Lussac fand, daß dasselbe stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist und 27—28 Proz. Sauerstoff enthält; es besteht sonach aus 3 At. Eisen und 4 At. Sauerstoff oder aus 1 At. Oxyd und 1 At. Oxydul.

1660. c.) Natürliches Eisenoxyd-Oxydul oder Magneteisenstein. Die Mineralogen hielten ihn für Oxydul (fer oxidulé); Gay-Lussac zeigte aber früher schon, daß er mit dem vorigen identisch sey, und spätere Untersuchungen von Berzelius bestätigten dieß.

Der Magneteisenstein ist im einen Zustand metallisch glänzend und zuweilen in Octaedern krystallisirt, welche in Talk oder Chlorit eingewachsen sind. Sein spec. Gew. variirt zwischen 4,3 und 5, dieß rührt aber von fremdartigen Beimengungen her, denn es sollte eigentlich 5,4 seyn. Häufig ist der Magneteisenstein attractorisch, was dem Einflusse des Erdmagnetismus zuzuschreiben ist, der während seines langen Aufenthalts in der Erde auf ihn gewirkt hat.

Dieses Mineral kommt meistens in dem Urgebirge vor

Karsten lieferte folgende Analysen dieses Eisenerzes:

	Von Danemora.	Von Tyrol.	Von Gellivara, in Lappland.	Von Arendal, in Norwegen.
Eisenoxyd	69,95	67,56	69,40	68,03
Eisenoxydul	29,53	28,66	28,25	29,25
Gangart	0,15	0,00	0,00	2,45
Titaneisen	0,25	3,31	0,00	0,00
Eisenglanz	0,00	0,00	1,85	0,00
	99,88	99,53	99,50	99,73

In Schweden, Norwegen und Rußland wird der Magneteisenstein in großen Massen gewonnen und daraus vortreffliches Eisen dargestellt. Man röstet diese Eisensteine, um den bisweilen in geringer Menge darin vorkommenden Schwefel und Arsenik zu verflüchtigen. *) Das Vorhandenseyn des Titans macht die Eisenerze sehr strengflüssig; übrigens aber hängt die Schmelzbarkeit derselben von der Gangart ab.

1651. d.) Eisenmohr. Dieses ist ein pharmazeutisches Präparat, dessen Mischung aber noch nicht genau gekannt ist; wahrscheinlich ist es ein Hydrat. Man bereitet es, indem man 5—6 Kilogr. reine Eisenfeilspäne mit Wasser befeuchtet, und von Zeit zu Zeit umrührt; dadurch erwärmt sich die Masse und es gehen Wasserdämpfe davon weg. Das sich verflüchtigende Wasser wird immer wieder durch neues ersetzt, und so ist dann nach Verlauf von 4—5 Tagen die Oxydation sehr vorgerückt. Man rührt die Masse nun mit Wasser ein und schlämmt das gebildete Oxyd ab; mit dem noch nicht oxydirten Eisen wird dieselbe Operation wiederhohlt. Das Oxyd wird auf einem Filter gesammelt, ausgepreßt und getrocknet.

Die Bildung des Eisenmohrs erklärt man folgendermassen: ein Theil des Eisens wird anfangs auf Kosten des vom Wasser absorbirten Sauerstoffs der Luft in Eisenoxyd verwandelt Dieses bildet nun mit dem noch nicht oxydirten Metall eine einfache galvanische Kette, welche das Wasser zersetzt; hierdurch wird auf dessen Kosten neuerdings Eisen oxydirt, wäh-

*) Der Hauptzweck des Röstens der nordischen Magneteisensteine ist, um den Zusammenhang der dichten und festen Massen zu vermindern und sie mürber zu machen, damit sie nachher im Hohofen leichter schmelzen. A. u. E.

kleinen Stücken hineingethan, außerdem aber pulverisirt. Hierauf wird die Luft im Glase durch Kohlensäure ausgetrieben, die man durch eine bis auf den Boden hinabreichende Röhre hineinströmen läßt. Ist das Glas damit angefüllt, so gießt man schnell die zur Auflösung erforderliche Salzsäure hinein, verschließt das Fläschchen mit dem Glasstöpsel und steckt, um alle Luft abzuschließen, seinen Hals in Wasser. Nach geschehener Auflösung öffnet man das Glas und gießt schnell mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Wasser hinein. Das Schwefelwasserstoffwasser muß vollkommen klar seyn, oder außerdem müßte man es vorher schnell filtriren. Die Flasche wird wieder verschlossen und deren Hals wieder ins Wasser gesteckt. Die Flüssigkeit wird nun milchig und nach Verlauf von einigen Tagen hat sich Schwefel daraus abgesetzt. Enthielt das Mineral blos Eisenoxydul, so zeigt sich kein Schwefelniederschlag. Sobald der Schwefel sich vollkommen abgesetzt hat, so gießt man die darüber stehende Flüssigkeit ab, bringt den Schwefel schnell auf ein gewogenes Filter, und wäscht ihn aus. Man muß so viel als möglich den Zutritt der Luft zu verhindern suchen, damit nicht aus dem überschüssigen Schwefelwasserstoff noch Schwefel niederfalle. Das Filter wird hierauf getrocknet und gewogen; man verbrennt es sodann, um zu sehen, ob der Schwefel rein war. Sollten unaufgelöste Theile aus dem Mineral damit gemengt gewesen seyn, so bleiben

leich verschließt. Das Gold wird durch das Oxydul re-
irt, ist aber nur Eisenoxyd vorhanden, so findet keine
duktion Statt. Nach Verlauf von einigen Tagen bringt
n das Gold auf ein Filter, trocknet und glüht es und be-
mmt dessen Gewicht. Es läßt sich hieraus leicht die Sauer-
ffmenge berechnen, welche zur Umwandlung des Oxyduls
Oxyd nöthig war. Die letztere Methode ist besonders
m vorzuziehen, wenn in dem eisenhaltigen Körper auch
talle vorhanden sind, die durch Schwefelwasserstoff gefällt
rden. Sie dient übrigens auch als Kontrolle für die
ere. *)

Auch Chlor kann man zu diesen Bestimmungen anwen-
l, indem dieses die Oxydulsalze oder das ihnen entspre-
nde Chlorür verändert. Man löst den zu untersuchenden
rper in Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und theilt
Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Der erste wird mit
petersaurem Silber versetzt und dadurch die darin befind-
e Menge Chlor bestimmt. In die zweite Hälfte leitet
n einen Strom Chlor, welches ganz von Salzsäure gerei-
t ist, indem man es durch eine mit Chlorkalk gefüllte
rsche geleitet hat. Ist ein Chlorüberschuß vorhanden,
wird derselbe durch Aufkochen wieder verjagt und dann
Flüssigkeit durch salpetersaures Silber gefällt. Die bei
letzten Fällung erhaltene Gewichtsvermehrung an Chlor-
er zeigt das Chlor an, welches zur Verwandlung des
lorürs in Chlorid nöthig war. Dieses Verfahren giebt
so genaues Resultat, daß 439 Eisenoxydul, welche zur
wandlung in Oxyd nur 50 Thl. Sauerstoff nöthig haben,
Chlorsilber geben.

Hat man durch Übung einige Geschicklichkeit erlangt,
läßt sich derselbe Zweck auch dadurch erreichen, daß man
Eisenoxyd als schwächere Basis durch ein tropfenweise
gefügtes kohlensaures Alkali aus der vorher sauer gemach-

*) Eine äußerst einfache, sichere Methode zur Scheidung des Eisenoxyds vom Oxydul machte neuerlichst Herr Hofrath Fuchs bekannt. Der kohlensaure Kalk in Pulverform einer Auflösung beider Oxyde zugesetzt, scheidet das Oxyd daraus ab und läßt das Oxydul aufgelöst. (Schweigger-Seidel n. Jahrbuch der Physik und Chemie. Bd. 2 S. 184). A. u. E.

ten Flüssigkeit zuerst fällt, wobei dann das Oxydul au
löst bleibt.

Eisenchlorür oder salzsaures Eisenoxydul (Protochlure de fer.)

1663. Man bereitet es durch Auflösung des met
schen Eisens in wäßriger Salzsäure bei gelinder Wär
es entbindet sich Wasserstoff und man erhält eine gr
Eisenchlorürsolution. Wird diese abgedampft und roth
glüht, so bleibt die trockne Verbindung zurück; diese
schmelzbar, aber nicht sehr flüchtig. Sie sublimirt sich
doch in weißen glimmerartigen Blättchen, wenn man si
einer irdenen Retorte bis zur Rothglut erhitzt. Wird
geschmolzen, so krystallisirt sie beim Erkalten zu einer bl
rigen Masse, von grauem metallischen Ansehen. Du
Sauerstoff wird sie noch unter der Rothglut zersetzt und
Eisenoxyd verwandelt. Bei dunkler Rothglut wird k
Eisenchlorür durch Wasserdämpfe gleichfalls zersetzt und m
erhält Salzsäure, Wasserstoff und schwarzes Eisenoxyd. 1
feuchte Luft reagirt auf doppelte Weise, indem sich Chl
Salzsäure und Eisenoxyd bildet.

Das Eisenchlorür ist im Wasser sehr auflöslich u
färbt es blaß grün; aus der konzentrirten Auflösung schie
smaragdgrüne Tafeln an, welche Krystallwasser enthalt
Im Alkohol ist es auflöslich. Das Eisenoxyd wird

en wird weiß glühend und es erzeugt Eisenchlorid in enge, welches sich verflüchtigt. Der gelblich braune Dampf rdichtet sich in den kältern Theilen der Röhre und krystalisirt in dunkelbraunen metallisch-glänzenden Schuppen. Im asser löst sich das Chlorid sehr leicht auf unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; an der Luft zerfließt es schnell. Dampft an die Auflösung wieder ab, so erhält man nur sehr wenig Chlorid wieder, dagegen erzeugt sich Salzsäure und Eisenoxyd, welche sich von einander scheiden, noch ehe die Masse rothglüht. Man ersieht hieraus, daß das Eisenchlorid in höherer Temperatur das Wasser gerade so wie das Chlorür zersetzt. Der Sauerstoff dagegen zersetzt das Chlorid und verwandelt es in Oxyd, während das Chlor frei wird.

Man bereitet das häufig als Reagens gebrauchte Eisenchlorid durch Auflösen des Oxydes in Salzsäure, oder durch Behandeln des Metalls mit Königswasser. Die Chloridauflösungen reagiren stets sauer. Werden sie durch eine zur völligen Zersetzung unzureichende Menge Basis gefällt, so erhält man eine noch nicht näher untersuchte Verbindung von Eisenoxyd und Chlorid. Es bildet sich auch ein Doppelchlorid von Eisen und Alkalimetall, welches aufgelöst bleibt und die Flüssigkeit stark braun färbt. Das Eisenchlorid verbindet sich mit den basischen Chloriden und bildet mit Salmiak ein flüchtiges Salz; es ist zusammengesetzt aus 1 At. Eisen = 339 und 3 At. Chlor = 663 oder 100 Thl. enthalten 33,65 E. und 66,35 Ch.

Bei der Analyse eisenhaltiger Mineralien erhält man diese Verbindung sehr häufig; dieses Chlorid bildet sehr oft auch einen Bestandtheil der in der Medizin angewendeten Eisenmittel und wird in der Färberei gebraucht. Es verhält sich gegen basische Chloride wie eine Säure und wird wahrscheinlich mit Eisenchlorür Verbindungen eingehen.

Bromeisen. (Bromures de fer.)

1665. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Brom schwach auf das Eisen, läßt man aber Bromdämpfe über rothglühendes Eisen streichen, so bildet sich Eisenbromür in gold-

gelben Glimmerblättchen. Unter Mitwirkung des Wassers b gelinder Wärme greift das Brom das Eisen sehr leicht an u es bildet sich eine Auflösung von Eisenbromür. Dieses ve liert beim Erhitzen sein Wasser, schmelzt unvollkommen, ze setzt sich zum Theil und sublimirt. Es besteht aus 1 At. Eis = 339 und 2 At. Brom = 978.

Noch gelang es bisher nicht, reines Eisenbromid da zustellen; man würde es wahrscheinlich erhalten können wenn man Eisenoxydhydrat in Bromwasserstoffsäure auflöst Das Eisenbromür muß ähnlich wie das Chlorür eine basische und das Bromid eine saure Verbindung seyn.

Jodeisen. (Iodures de fer.)

1666. Man bereitet das Eisenjodid sehr leicht, wen man Eisenfeilspäne, Jod und Wasser auf einander wirk läßt; die erhaltene Auflösung ist hellgrün. Um eine vo ständige Reaktion zu bewirken, muß man das Gemenge e wärmen. Nimmt man Eisenüberschuß, so wird die Bildu des Jodides verhindert. Man filtrirt die Flüssigkeit, dabei bis zum Erscheinen des Salzhäutchens ab und überläßt der Krystallisation. Die wasserhaltigen Krystalle sind blät rig und grün; gelinde erhitzt verlieren sie ihr Krystallwa ser und es bleibt ein reines dunkelbraunes Eisenjodür zurü Dieses besteht aus 1 At. Eisen = 339 und 2 At. Jod = 154

Das dem Eisenchlorid sehr ähnliche Eisenjodid wird

Fluoreisen. (Fluorure de fer.)

1667. Berzelius bereitete das Eisenfluorür durch Behandlung des metallischen Eisens mit Fluorwasserstoffsäure in der Wärme. Es entbindet sich dabei Wasserstoff, während die Verbindung in kleinen, weißen vierseitigen Tafeln niederfällt. An der Luft, vorzüglich bei Erwärmung zersetzt sich dieses Fluorür und es bleibt Eisenoxyd als Rückstand.

Das Eisenfluorid erhält man als wasserhelle Flüssigkeit aus der Wechselwirkung von Eisenoxydhydrat und Fluorwasserstoffsäure. Abgedampft liefert dieselbe fleischrothe Krystalle. Überschüssiges Ammoniak zersetzt das Eisenfluorid nicht gänzlich, sondern fällt eine dunkelgelbe Verbindung von Fluorid mit Oxyd.

Schwefeleisen. (Sulfures de fer.)

1668. Eisen und Schwefel verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander, wenigstens kann das Eisen in so verschiedenen Proportionen sich mit Schwefeleisen mischen, daß man vom Doppelschwefeleisen bis zum Eisen, welches nur noch so wenig Schwefel enthält, daß man es kaum auf analytischem Wege abscheiden kann, die mannigfaltigsten, dem Auge ganz gleichartig erscheinenden Verbindungen darstellen kann. In mäßiger Glühhitze kann sich sogar das Doppelschwefeleisen in Schwefel auflösen, und wenn gleich die Wärme zur Scheidung beider hinreicht, so wird doch der Schwefel in der Masse mit solcher Gewalt zurück gehalten, daß eine weit höhere Temperatur zur Trennung erforderlich ist als die Siedhitze des Schwefels.

Zwischen diesen unbestimmten Gemengen lassen sich durchaus keine festen Grenzen angeben. Man nimmt zwar gewöhnlich viele Verbindungen zwischen Eisen und Schwefel an, allein einige davon scheinen noch zweifelhaft zu seyn. Gewöhnlich zählt man fünf einfache Verbindungen, außer denen, welche diese Sulfuride mit einander selbst wieder eingehen können.

1669. Achtel-Schwefeleisen. (Sulfure de fer octobasique.) Arfwedson stellte es dar, indem er

Wasserstoff in der Glühhitze über wasserhaltiges basisch schwefelsaures Eisenoxyd streichen ließ. Es entbindet sich Wasser und schweflichte Säure, indem ein graues, durch Reiben Metallglanz annehmendes Pulver zurückbleibt. Dieses Schwefeleisen löst sich in verdünnten Säuren auf und giebt ein Gasgemenge aus 7 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefelwasserstoff, woraus hervorgeht, daß es aus 8 At. Eisen und 1 At. Schwefel zusammengesetzt ist.

1670. **Halb-Schwefeleisen.** (Sulfure de fer bibasique.) Man erhält es nach Arfwedson durch Reduktion des schwefelsauren Eisenoxyduls durch Wasserstoff. Man muß das Salz vor der Einwirkung des Wasserstoffs entwässern. Das Produkt ist ein dem vorigen ähnliches Pulver, welches bei Auflösung in verdünnten Säuren 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefelwasserstoff giebt, woraus folgt, daß es 2 At. Eisen = 678 und 1 At. Schwefel = 201 enthält.

Die beiden vorerwähnten Eisensulfuride können in der Hitze den Schwefelwasserstoff zersetzen und verwandeln sich in eine dem Magnetkies ähnliche Verbindung.

1671. **Einfach-Schwefeleisen.** (Sulfure de fer.) Die Chemiker wenden dieses gewöhnlich zur Bereitung des Schwefelwasserstoffs an; es besteht aus 1 At. Eisen = 339 und 1 At. Schwefel = 201. Es ist schwerflüssig

metallen. Berthier untersuchte diese Doppelsulfuride
d empfiehlt das Schwefeleisen-Schwefelcalcium zur Berei-
ıg von Schwefelwasserstoff.

Am reinsten erhält man das Einfach-Schwefeleisen
rch Reduktion des wasserfreien schwefelsauern Eisenoxy-
ls mittelst Kohle; auch findet dieselbe Statt, wenn man
sen in höherer Temperatur mit Schwefel zusammenbringt,
ein da das Schwefeleisen Schwefel auflösen kann, so läßt
sich auf diesem Wege nur sehr schwierig rein darstellen.
an bringt Eisenblech und Schwefel in einen Schmelztiegel
d erhitzt; beide verbinden sich nun und durch heftiges
nern gegen das Ende wird der überschüssige Schwefel ab-
stillirt. Nach dem Erkalten springt durch Biegen des Blechs
s Schwefeleisen ab, während im Innern das Eisen noch
hnbar bleibt. Hätte man anfangs zu stark erhitzt, so würde
h dieses Eisen im Schwefeleisen aufgelöst und es verunrei-
gt haben.

Man bereitet sich dieses Schwefeleisen für den gewöhn-
hen Gebrauch auch, indem man ein Gemenge von glei-
:n Theilen Eisenfeilspänen und Schwefel portionenweise
einen rothglühenden Tiegel nach und nach einträgt. Man
äht nach geschehener Verbindung noch ziemlich stark, erhält
er gewöhnlich kein reines Einfach-Schwefeleisen, sondern
ı Gemenge desselben mit Anderthalb-Schwefeleisen.

Erhitzt man Doppel-Schwefeleisen mit metallischem
sen zu gleichen Atomen mit einander, so erhält man auch
: einfache Verbindung; man nimmt dann ein Gemenge
n Schwefelkies mit Eisenfeilspänen, welches ein sehr wohl-
les Produkt liefert, das sich zur Schwefelwasserstoffberei-
ıg sehr gut eignet.

Wird hellrothglühendes Eisen mit einer Schwefelstange
sammengebracht, so schmilzt es sogleich. Man benützt diese
genschaft, um ziemlich dicke Eisenstücke schnell zu durchboh-
n; dabei wird aber das Metall immer rothbrüchig. Die
rbindung des Schwefels mit Eisen geschieht stets mit star-
r Wärmeentwicklung; es läßt sich dieß am besten zeigen,
enn man Eisendraht in glühende Schwefeldämpfe hält,
elche man aus dem Zündloche eines bis zur Rothglut er-

hitzten Flintenlaufes hervorströmen läßt. Der Eisendre brennt im Schwefel fast eben so lebhaft als im Sauersto gase, und es bildet sich Schwefeleisen.

1672. Fällt man ein Eisenoxydulsalz mit einem ein chen Schwefelalkalimetall, so erhält man das Schwefeleis als Hydrat in Form eines schwarzen Niederschlages, ausgesüßt werden kann, so lange das Waschwasser noch S aufgelöst enthält; läuft aber dasselbe rein durch, so löst Spuren davon auf und färbt sich grün.

Das Schwefeleisenhydrat zersetzt sich an der Luft, dem das Eisen in Oxyd übergeht und der Schwefel f wird. Setzt man große Massen der Luft aus, so steigert sich Erhitzung oft sogar bis zur Rothglut. Auf ähnliche We suchte Lemery die Vulkane nachzuahmen. Er nahm Eisenfeilspäne und 40 Schwefel, machte das Gemenge etwas Wasser zu einem Teige an und erwärmte es gelin in einem Glas-Ballon. Im Sommer hat man die Erw mung gar nicht nöthig, denn das Gemenge reagirt sch nach Verlauf von einigen Stunden. Das Eisen, der Schw fel und das Wasser verbinden sich unter beträchtlicher W meentbindung; der Wasserüberschuß verdampft und es e wickelt sich gleichzeitig etwas Wasserstoff und Schwefelw ferstoffgas.

Wird dieses Schwefeleisenhydrat gegen den Zutritt

Wasserdampfentwicklung, welche stets die Bildung des Schwefeleisens begleitet, eine Art von Eruption. Das Schwefeleisen wird emporgeschleudert und entzündet sich an der Luft. Dieses Experiment zeigt zwar die mechanischen Wirkungen der Vulkane und ist mit Wärmeentbindung begleitet, allein die chemischen Erscheinungen derselben bietet es durchaus nicht dar.

Die so leichte Entzündung des Schwefeleisens erklärt verschiedene sehr interessante Erscheinungen. So z. B. widerstehen gewisse Schwefelkiese der Einwirkung der Luft sehr gut, während andere im Gegentheil sehr schnell effloresziren, aufschwellen, zerfallen und sich in schwefelsaures Eisenoxydul verwandeln. Das Strahlkies oder Wasserkies verhält sich auf diese Weise selbst in ziemlich trockner Luft. Man erklärt dieß aus der Annahme, daß zwischen dem Doppelschwefeleisen Einfachschwefeleisen eingesprengt sey. Aus der Anwesenheit dieses Kieses erklärt man auch die Steinkohlenbrände. Es giebt mehrere Kohlenflötze, welche so stark brennen, daß ihre Ausbeutung unmöglich wird. Zuweilen gerathen auch Steinkohlenhaufen an der Luft in Brand. Alle diese Erscheinungen lassen sich sehr ungezwungen aus der Reaktion der Luft auf das zwischen den Kohlen befindliche Schwefeleisen erklären.

Anderthalb-Schwefeleisen. (Sesquisulfure de fer.)

1673. Diese Verbindung wird nach Berzelius bereitet, wenn man Schwefelwasserstoff über erhitztes Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat streichen läßt, dessen Temperatur höchstens 100° ist. Das Produkt behält die Form des Oxydes bei, ist gelblich grün und wird durch Reiben glänzend. In der Hitze verwandelt es sich in magnetisches Sulfurid, indem Schwefel frei wird. Die Säuren wirken so auf dasselbe ein, daß sich Oxydulsalze unter Schwefelwasserstoffentbindung bilden, während zugleich Doppel-Schwefeleisen niederfällt, welches von den Säuren nicht angegriffen wird. Es besteht übrigens aus 2 At Eisen = 678 und 3 At. Schwefel = 602.

Wenn gleich dieses Schwefeleisen dem Oxyde entspricht, so läßt es sich doch nicht auf nassem Wege aus den Oxydsalzen darstellen, denn wenn man diese auch durch Einfach-Schwefelkalium fällt und dadurch wahrscheinlich ein Anderthalb-Schwefeleisen erhält, so läßt sich dieses doch nicht auswaschen und trocknen, ohne wieder durch die Luft zersetzt zu werden.

Gießt man dagegen die Salzauflösung tropfenweise in das Schwefelkalium, so setzt sich Schwefel ab und das Eisenoxydsalz wird in Oxydulsalz reduzirt. Bei fernerm Zutröpfeln erhält man dann nichts weiter als Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel gemengt.

Doppelt-Schwefeleisen. (Bisulfure de fer.)

1674. Lange konnten die Chemiker diese Verbindung nicht darstellen, jetzt aber kennt man mehrere Bereitungsmethoden. Wir erwähnten bereits, daß es sich bei Bildung des vorigen Schwefeleisens erzeugt, Berzelius giebt aber noch ein anderes Verfahren an: er läßt Schwefelwasserstoff über natürliches Oxyd oder Oxydhydrat streichen bei einer zwischen 100° und der Rothglut stehenden Hitze. Anfangs ist die Wirkung sehr lebhaft, es bildet sich Wasser, schweflichte Säure und reines Wasserstoffgas; gegen das Ende der Operation entbindet sich nur wasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas. Es erzeugt sich also anfangs ein weniger

in eine dem Magnetkiese ähnliche Verbindung. Steigert man die Temperatur dergestalt, daß der Rückstand in den Fluß kommt, so geht die Hälfte Schwefel fort und es bildet sich dann Einfach-Schwefeleisen.

An offner Luft roth geglüht, verwandelt es sich in schweflichte Säure und Eisenoxyd. Die Säuren äußern keine besondere Wirkung darauf, allein vom Königswasser wird es angegriffen und in Eisenchlorid und Schwefelsäure verwandelt, indem zugleich ein Theil des Schwefels frei wird.

165. Das Doppelt-Sulfurid findet sich in der Natur sehr häufig und wird von den Mineralogen als Schwefelkies, Eisenkies, Schwefeleisen ꝛc. aufgeführt. Gewöhnlich krystallisirt es in Würfeln oder Pentagonaldodekaedern. Becquerel stellte ihn auf galvanischem Wege dar. Früher gebrauchte man ihn als Flintenstein, ehe noch die Feuersteine zu diesem Zwecke angewendet wurden. Sein spec. Gew. ist 4,8.

In allen Gebirgsformationen vorkommend, bildet er zuweilen sehr mächtige Lager und ist überhaupt ein weit verbreitetes Mineral. In ältern Gebirgsmassen findet man ihn gewöhnlich krystallisirt, während er im jüngern Gebirge, wie z. B. im Mergelschiefer, Mergel, Thon, in der Kreide ꝛc. nur in Nieren und sphäroidischen Knollen vorkommt, die im Innern strahlig sind. Der Letztere als Strahl- und Wasser-Kies bekannt, verwittert an der Luft sehr leicht, während der Schwefelkies aus älteren Formationen der Luft besser widersteht. Dieses verschiedene Verhalten scheint mehr den physischen Eigenschaften als seiner Mischung zugeschrieben werden zu müssen; vielleicht enthält aber auch der Wasserkies Spuren von Magnetkies oder Einfach-Schwefeleisen, wodurch eine galvanische Thätigkeit hervorgerufen wird, die das Verwittern an der Luft bedingt.

Nicht selten enthalten die Schwefelkiese Silber, Kupfer, phosphorsauren und kohlensauren Kalk. Behufs der Analyse werden solche mit Essigsäure behandelt, um die Kalksalze aufzulösen. Der Rückstand wird dann in verdünntem Königswasser aufgelöst, wobei sich der Schwefel zum Theil ab-

setzt. Durch Filtriren wird dieser von der Flüssigkeit abgesondert, das Filter ausgesüßt, getrocknet und im Porzellantiegel verbrannt, wobei die erdigen Theile zurückbleiben. Aus der Flüssigkeit wird das Eisenoxyd durch kohlensaures Kali, und die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt.

Das natürliche schwefelsaure Eisen verdankt seine Entstehung der Verwitterung der Schwefelkiese. Ist der erzeugte Eisenvitriol längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verwandelt er sich in ein basisches unauflösliches und ein stark saures auflösliches Oxydsalz. Letzteres giebt dann wieder zur Bildung anderer schwefelsaurer Salze Veranlassung, indem dessen Säure sich zuweilen mit Magnesia, Thonerde oder Kalk verbindet, womit die Kiese sehr oft gemengt sind. Man macht hiervon im Großen bei der Bittersalz- und Alaunbereitung Anwendung.

1676. Magnetkies. Es ist dieß ein Gemenge von Einfach- und Doppelt-Schwefeleisen; oder enthält vielleicht auch Anderthalb-Schwefeleisen. Bisher fand man den Magnetkies nur im Urgebirge. Er unterscheidet sich vom Schwefelkies durch seine etwas ins Röthliche sich ziehende Farbe, ist aber magnetisch, welche Eigenschaft dem Schwefelkiese gänzlich mangelt. Spez. Gew. = 4,52.

Der Magnetkies wird leichter von den Säuren angegriffen als der Schwefelkies, und verändert sich auch leichter als dieser an der Luft. Er besteht aus 6 At. Einfach-

Einfach-Seleneisen genau untersucht, welches man durch Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeilspänen und Selen erhält. Auch wenn man Selendämpfe über rothglühende Eisenfeilspäne streichen läßt, wird diese Verbindung erzeugt. Das Seleneisen ist eine kohärente Masse mit körnigem Bruche, gelblich grau, metallisch glänzend, ziemlich hart und spröde.

Vor dem Löthrohr behandelt, verbrennt ein Theil des Selens mit Rettiggeruch. Dieses Seleneisen ist in Salzsäure auflöslich, wobei sich Selenwasserstoff entbindet; es ist dieß das beste Verfahren zur Bereitung dieses Gases.

Das einfache Selenid kann pulverisirt und mit Selen erhitzt in ein höheres Seleneisen verwandelt werden, welches in Salzsäure unauflöslich ist, in der Weißglühhitze aber sich zersetzt. Das Einfach-Seleneisen besteht aus 1 At. Eisen und 1 At. Selen.

Phosphoreisen. (Phosphure de fer.)

1678. Es ist grau, streifig oder körnig im Bruche und in der Rothglut schmelzbar. Es läßt sich leicht in geschobenen Säulen darstellen. Bei Ausschluß der Luft verändert es sich durch Glühen nicht. An der Luft geglüht verwandelt es sich dagegen in basisch phosphorsaures Eisenoxyd. In der Siedhitze wird es von der Salpetersäure und dem Königswasser angegriffen und in Eisenoxyd und Phosphorsäure verwandelt.

Man bereitet das Phosphoreisen, indem man entweder Phosphordämpfe über glühendes Eisen streichen läßt, oder durch Reduktion des phosphorsauern Salzes mittelst Kohle. Man kann auch in einem Schmelztiegel ein Gemenge von Kohle oder saurem phosphorsauern Kalk und Eisenfeilspäne behandeln; auch bloses Glühen der letztern Stoffe ohne Kohle liefert Phosphoreisen.

Das erhaltene Phosphoreisen scheint immer das Nämliche zu seyn, denn seine Zusammensetzung scheint mehr von der angewendeten Temperatur als von dem quantitativen Verhältniß und der Bereitungsmethode abzuhängen. Es

enthält ungefähr 20 Proz. Phosphor oder 2 At. Eisen und 1 At. Phosphor.

Versucht man das Eisen mit mehr Phosphor zu verbinden, so verflüchtigt sich Letzterer in der Rothglut wieder und es bleiben nur 20 Proz. davon in der Verbindung zurück. Umgekehrt aber kennt man keine Grenzen, denn der Phosphor läßt sich von 20 Proz. abwärts in jedem beliebigen Verhältniß mit dem Eisen verbinden. Diese verschiedenen Verbindungen können als Gemenge von Phosphoreisen und Eisen angesehen werden. Das Eisen wird immer durch Phosphor leichter schmelzbar und kaltbrüchig. Das meiste Gußeisen enthält auch etwas Phosphor, welches entweder aus den in den Eisensteinen oder in der Asche der Kohlen so häufig enthaltenen phosphorsauren Salzen herrührt. Zum Glück aber ist die schädliche Wirkung des Phosphors auf die Qualität des Eisens doch erst dann vorzüglich bemerkbar, wenn er in größerer Menge in demselben vorhanden ist.

Karsten fand in dieser Hinsicht folgende Resultate:

10000 Eisen	und	30	Phosphor	geben ein Eisen, dessen Zähigkeit nicht merklich vermindert wird.
desgl.	„	50	—	noch gutes Eisen, welches dem Schlage widersteht.
desgl.	„	66	—	biegt sich noch im rechten Winkel, bricht aber zuweilen beim Daraufschlagen.
desgl.	„	75	—	bricht häufig beim Daraufschlagen oder Biegen.

Filter, während die durchgelaufene Flüssigkeit noch kohlensaures, phosphorsaures und kieselsaures Kali enthält. Sie wird hierauf mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne abgedampft und im Wasser wieder aufgelöst, um die Kieselerde abzuscheiden, die man auf ein Filter bringt. Die neuerdings erhaltene Flüssigkeit wird nun mit überschüssigem Ammoniak versetzt, um zu finden, ob sie Thonerde enthält, welche im bejahenden Falle als phosphorsaure Thonerde gefällt wird. Ist diese auf solche Weise abgesondert, so wird sie durch Essigsäure etwas sauer gemacht und mit essigsaurem Blei gefällt. Das niederfallende weiße phosphorsaure Blei wird nun auf einem Filter gesammelt und dann dunkelroth geglüht, um das Gewicht bestimmen zu können. Dieses Salz enthält 19,4 Prozente Phosphorsäure und 5,8 Prozente Phosphor.

Arsenik-Eisen. (Arséniure de fer.)

1679. Das Eisen kann sich mit Arsenik in verschiedenen Verhältnissen verbinden; die daraus hervorgehenden Produkte sind leichter brüchig, schmelzbarer und härter als das reine Eisen. Diese Arsenikverbindungen haben Metallglanz und sind so lange magnetisch als das Arsenik nicht die Hälfte der Mischung beträgt. Verdünnte Säuren greifen das Arsenikeisen an und es bildet sich gewöhnlich dabei Arsenikwasserstoffgas.

Je nachdem das Eisen mehr oder weniger Arsenik enthält, wird es kalt oder warmbrüchig. Obschon das Arsenik nicht selten in den Eisenminern vorkommt, so ist doch die Zersetzung der Arsenikverbindungen ziemlich leicht zu bewirken, so daß das produzirte Eisen selten damit verunreinigt wird. Zwei bis drei Prozent Arsenikgehalt machen das Eisen dergestalt rothbrüchig, daß es nicht zu gebrauchen ist; dagegen machen sehr geringe Antheile von Arsenik dieses Metall spröder, allein es läßt sich dieß nur durch sehr feine Versuche ausmitteln.

In der Natur kommt das Arsenikeisen mit dem Magnetkies gemengt vor, und scheint in verschiedenen Varietäten zu existiren. Man fand ein Arsenikeisen, welches aus 1 At.

Eisen = 339 und 1 At. Arsenik = 470 zusammengesetzt war, allein die am häufigsten vorkommenden Verbindungen dieser Art sind anders gemischt. In dem Arsenikeisen von Reichenstein (Schlesien) fand,

	Klaproth.	Karsten.
Eisen	38	32,35
Arsenik	62	65,88
Schwefel	00	1,77
	100	100,00

Das Anderthalb-Arsenikeisen würde demnach bestehen aus 2 At. Eisen = 678 und 3 At. Arsenik = 1410 oder in 100 aus 32,5 E. und 67,5 A., was ganz mit Karstens Analyse übereinstimmt.

Man kennt auch ein Doppelt-Arsenikeisen, allein nur in Verbindung mit Schwefel im Arsenikkies. Es enthält 1 At. Eisen = 339 und 2 At. Arsenik = 940.

1680. Arsenikkies. Er ist eine Verbindung von Arsenikeisen mit Schwefeleisen und besteht aus

			Theoretl.	Stromeyer.
2 At. Eisen	= 678	oder 33,5	34,9	36,04
2 At. Arsenik	= 940	— 46,5	43,4	42,88
2 At. Schwefel	= 402	— 20,0	21,7	21,08
	2020	100,0	100,0	100,00

Der Arsenikkies ist stahlgrau, metallisch glänzend und krystallisirt in geraden rhomboidalen Prismen. Spez. Gew. = 6,52. Er findet sich im Urgebirge und besteht aus glei-

ıli im Tiegel geglüht, und giebt so freies Eisenoxyd und seniksaures Kali. Die Auflösung des Letztern wird mit ssigsäure gesätttigt und dann mit essigsaurem Blei niedergelagen; das erhaltene arseniksaure Blei wird getrocknet und wogen. Enthält der Arsenikkies Kobalt und Nickel, so ist e Analyse schwieriger, man verfährt dann wie beim Kupfernickel.

Stickstoffeisen. (Azoture de fer.)

1681. Obschon das Eisen keine sehr beständige Verbindung mit dem Stickstoff eingeht, so kann es sich doch mit mselben vereinigen. Läßt man Ammoniakgas über glühende Eisendrähte streichen, so wird der Wasserstoff und ein heil Stickstoff frei, zugleich verbindet sich aber auch eine icht immer sich gleichbleibende Menge des Letztern mit dem ıisen. Da das Stickstoffeisen sich in der Hitze zersetzt, so t es leicht erklärlich, wie die Stickstoffmenge, welche mit em Eisen verbunden bleibt, mit der angewendeten Temperatur wechseln muß. Despretz fand, daß das Eisen 6—7 roz. von jenem Gase zurückhält und nur bei wiederhohlt Behandlung mit Ammoniak nahm es 10—11 Proz. rickstoff auf. Es folgt hieraus, daß diese Verbindung Einlb-Stickstoffeisen seyn muß, oder aus 2 At. Eisen = 678 ıd 1 At. Stickstoff = 88,5 besteht. Diese Verbindung ist eiß, spröde, magnetisch und wird weniger als das Eisen n der Luft und dem Wasser angegriffen. Spez. Gew. : 5. Stark geglüht verliert sie ihren Stickstoff wieder, lein das rückständige Eisen verändert sein Ansehen dadurch cht mehr. Die Säuren wirken auf diese Stickstoffverbinıng ein wie auf gewöhnliches Eisen, allein neben Wasserıff entbindet sich auch Stickstoff. Außerdem bildet sich auch ne nicht unbedeutende Menge Ammoniak, welche mit der ıgewandten Säure sich verbindet.

Boreisen. (Borure de fer.)

1682. Nach Lassaigne erhält man diese Verbindung, renn man borsaures Eisen mittelst Wasserstoffgas reduzirt. Aus Arfwedsons Versuchen dagegen geht hervor, daß die Borsäure unter diesen Umständen nicht reduzirt wird.

Kieseleisen. (Siliciure de fer.)

1683. Man kennt zwar kein reines Kieseleisen, all
das Kiesel verbindet sich sehr leicht mit Eisen, wie d
Berzelius und Stromeyer zeigten. Nach dem letzt
Chemiker, der diese Verbindungen mit großer Sorgfalt
tersuchte, dürfte es schwer oder vielleicht gar unmöglich s
das Kieseleisen rein von Kohlenstoff zu erhalten. Eben
ist es ungemein schwierig diese drei Körper in bestimm
Verhältnissen mit einander zu verbinden.

Um das Kiesel-Kohleneisen darzustellen, mengt m
Kieselerde, Kienruß und Eisenfeilspäne mit Leinöl zu ein
Teige. Dieser wird in einen hessischen Tiegel gedrückt u
nun in einer guten Schmiedeesse wenigstens 1 Stunde lo
aufs stärkste geglüht. Man findet nachher das Kiesel-K
leneisen als kleine Körner in dem Kohlenstaub oder der K
selerde zerstreut liegen. Bei Anwendung von 100 Eis
70 Kieselerde und 3—6 Kohle erhält man eine dehnb
Verbindung; mit 10—12 Kohle oder noch mehr erhält m
dagegen ein sprödes Produkt. Das spez. Gew. der Kör
variirt zwischen 6,77 und 7,32. Die kieselreichern sind m
der dicht. Stromeyer fand in diesen Körnern v
Hauptabänderungen. Die erste streckt sich etwas unter d
Hammer, bei wiederhohlten Schlägen aber zerbröckelt
sich; sie läßt sich übrigens nur schwer pulverisiren. Auf

kann gleich dem Stahl gehärtet werden und läuft beim ıssen eben so wie dieser farbig an.

Die sämmtlichen Varietäten sind härter als Schmiede-ı, geben der Feile nach und erhalten dadurch einen glän-:en Strich, besonders die letzte Sorte; übrigens sind sie ıgnetisch und leiten die Elektrizität sehr gut.

Die Schwefelsäure und Salzsäure löst das Kieseleisen Hilfe der Wärme auf, und es entbindet sich ein Ge-ıge von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, begleitet von 'm stinkenden Öl. Als Rückstand erhält man viel Kiesel-: in Gallertform. Salpetersäure und Königswasser grei-es weit heftiger an, allein um die letzten Antheile von en aufzulösen, muß man erhitzen, indem die gebildeten :selerdekrusten die Metallkügelchen einhüllen. Nach Stro-:yer enthalten die vier Verbindungen

	Blättrige Varietat.	Körnige Varietät.	Dichte Varietät.	Dehnbare Varietät. wenig dehnbar.	Dehnbare Varietät. sehr dehnbar.
Kenstoff	5,38	4,6	3,1	1,8	1,6
ciderde	9,27	8,0	5,7	3,0	2,2
ıen	85,45	87,4	91,2	95,2	96,2
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

Diese Verbindungen gleichen den folgenden so sehr, aß wir sie recht wohl hätten zusammen betrachten können.

Kohlenstoffeisen. (Carbures de fer.)

1684. Das Eisen und der Kohlenstoff vereinigen sich in verschiedenen Mengenverhältnissen und geben Produkte, welche technisch äußerst wichtig sind, nämlich die verschiedenen Arten von Roh- oder Gußeisen und Stahl. Diese, sowie das gewöhnliche Eisen enthalten Kohlenstoff in nicht fest bestimmten Proportionen. Es läßt sich jedoch nur schwer etwas in dieser Hinsicht ausmitteln, theils wegen der geringen darin befindlichen Kohlenstoffmenge, theils wegen der verschiedenen Verbindungsweise desselben. Betrachten wir zuerst das Gußeisen. Man unterscheidet gewöhnlich vier Arten desselben: das weiße, das gefleckte, das graue und das schwarze.

Das gefleckte ist nur ein Gemenge von weißem und schwarzem Gußeisen. Das schwarze dagegen scheint nur ein deutlicher charakterisirtes graues zu seyn. Das graue oder schwarze Gußeisen ist weich, körnig und etwas hämmerbar; das weiße oder gefleckte dagegen hart, krystallinisch und sehr spröde. Jede Art bietet Vortheile und Nachtheile bei dem verschiedenen technischen Gebrauche dar.[1] Sämmtliche Arten enthalten viel Kohlenstoff und Kiesel; als zufällige Bestandtheile aber finden sich darin auch: Mangan, Phosphor und Schwefel in wechselnder Menge. Wir lassen hier die Analysen mehrerer Arten von Gußeisen nach Gay-Lussac folgen.

Graues Gußeisen durch Holzkohle erblasen.

	Von Champagne.	Von Rivercaris	Von Berry, erblasen mit einem Gemenge von Koks und Holzkohle.
Kohlenstoff	2,100	2,254	2,319
Kiesel	1,060	1,030	1,920
Phosphor	0,869	1,043	0,188
Mangan	Spur	Spur	Spur
Eisen	95,971	95,673	95,573
	100,000	100,000	100,000

Graues Gußeisen durch Koke erblasen.

	Von Wales.	Von Wales.	Von Wales.	Von der Franche-Comté.	Von Creuzot.

1685. Aus diesen Analysen ist ersichtlich, daß jedes ußeisen als wesentliche Bestandtheile Kohlenstoff und Kie- l enthält, und daß alle Arten desselben als Gemenge von ohlen- und Kiesel-Eisen in unbestimmten Proportionen zu trachten sind. In den meisten Fällen scheint es ein Vier- l-Kohleneisen, bestehend aus 3 Proz. Kohlenstoff und 97 roz. Eisen, zu seyn. Dieses ist dann in wandelbaren Ver- ältnissen mit Viertel-Kieseleisen verbunden, welches 94 Proz. isen und 6 Proz. Kiesel enthält. Dasselbe Viertel-Kohlen- isen ist im weißen Gußeisen mit Achtel- oder selbst Sechzehn- l-Kieseleisen verbunden. Ersteres enthält 3,2 Proz. Kie- l oder ungefähr $\frac{1}{30}$ und das zweite nur 1,67 oder unge- ähr $\frac{1}{60}$. In vielen Fällen, wo entweder der Kohlenstoff der das Kiesel bereits bekannt ist, kann der andere dieser estandtheile ziemlich genau nach dieser allgemeinen Formel estimmt werden. Es zeigt sich ferner aus den angeführten nalysen, daß das graue Gußeisen wenig Mangan enthält, agegen scheint dieses Metall gewöhnlich im weißen Gußeisen erzukommen, ohne jedoch ein wesentlicher Bestandtheil des- lben zu seyn.

1686. Die Resultate zeigen, welches Interesse die Ana- ysen des Gußeisens für den Eisenhüttenmann haben müs- n; allein die Mängel und Nachtheile, welche die Anwesen- eit des Phosphors oder Schwefels am Gußeisen erzeugen, achen diese Analysen noch viel nothwendiger, vorzüglich enn es sich darum handelt das Schmelzverfahren oder den nschlag hiernach einzurichten.

Um das Gußeisen möglichst genau zu analysiren, muß an wegen der so geringen Menge der Bestandtheile desse- en zur Bestimmung eines jeden dieser Stoffe eine besondere Operation vornehmen. Man löst das Gußeisen zuerst in königswasser auf und dampft es zur Trockne ab; der Rück- tand wird nun mit der drei bis vierfachen Gewichtsmenge ohlensauren Natrons gemengt und im Platintiegel rothge- glüht. Hierauf löst man die geschmolzene Masse in Salz- äure auf und dampft wiederum zur Trockne ab. Man be- feuchtet diese nun mit etwas Salzsäure, verdünnt sie mit Wasser, filtrirt und erhält so die Kieselerde auf dem Filter,

woraus das im Eisen enthaltene Kiesel sehr leicht berechn werden kann.

Die Auflösung wird mit kohlensaurem Natrum gefäll der Niederschlag wohl ausgesüßt, getrocknet und mit d dreifachen Menge kohlensauern Kali's geglüht, hierauf wi der aufgelöst und filtrirt. Das Eisen- und Manganoxy bleibt jetzt auf dem Filter; man scheidet sie auf eine spät näher zu bezeichnende Weise. Die filtrirte Flüssigkeit wi nun mit Salpetersäure gesättigt und mit essigsaurem Bl versetzt, um phosphorsaures Blei zu erhalten, woraus si dann leicht der Phosphorgehalt berechnen läßt.

Um den Kohlenstoff zu bestimmen, mischt Gay-Lu sac das Gußeisen mit der 8—10fachen Menge rothen Que silberoxydes, und bringt das Gemenge in eine Porzella röhre. An dem einen Ende derselben wird eine Retorte a gebracht, welche chlorsaures Kali enthält, in die ande Mündung der Röhre paßt man ein gebogenes Glasrohr ei welches man unter eine mit Quecksilber gefüllte Glo gehen läßt. Die Porzellanröhre wird hierauf roth geglüh und wenn alles Gas, was sich aus dem Gemenge erzeug kann, übergangen ist, erhitzt man die Retorte, um noch d letzten, möglicherweise vielleicht noch unverbrannten Eis theile vollständig zu verbrennen, und so den Apparat m Sauerstoffgas gleichsam zu reinigen. Die ganze Men

[illegible]

[illegible]

[illegible]

lenstoff bildet ferner nicht selten eine der Humussäure ähnliche Substanz, welche sich in Alkalien auflöst, diese braun färbt und sehr brennbar ist; man könnte sie **Braunkohle** nennen.

Von den benannten Stoffen existiren nur der Graphit und das dem Graphit ähnliche Kohleneisen vorher im Gußeisen. Das Kohlenwasserstoffgas, so wie die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe sind Produkte aus der Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff des Wassers. Die Braunkohle scheint dagegen Humussäure zu seyn, welche aus Kohlenstoff und Wasser besteht. Deren Bildung scheint das Zusammenwirken der Letzteren zu erfordern und erzeugt sich wahrscheinlich dann, wenn der frei werdende Kohlenstoff mit Säuren in Berührung kommt. Aus der Bildung dieser verschiedenen Verbindungen läßt sich schließen, daß der Kohlenstoff sich im feinst zertheilten Zustande abscheiden muß, was eine innige chemische Mischung zwischen ihm und dem Eisen voraussetzt. Da die sich bildenden Verbindungen nicht immer dieselben sind, so scheint daraus hervorzugehen, daß das Eisen nicht stets auf gleiche Weise mit dem Kohlenstoff verbunden ist. Fährt man fort dieselben näher zu studiren, so wird man ohne Zweifel hieraus einst viel Licht über die bestimmten Verbindungen erhalten, welche das Gußeisen zusammensetzen.

1639. Die verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, welche ch bei der Auflösung des Roheisens bilden, und die nach der latur des Eisens oder nach der angewandten Säure variiren, verdienen näher betrachtet zu werden.

Wird das Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst, so bleibt das graphitähnliche Kohlenisen zurück. Dieses scheint immer aus 60 Eisen und 40 Kohlenstoff zu bestehen und entspricht sonach einer Verbinung von 1 At. Eisen und 6 At. Kohlenstoff; es ist magnetisch und verwandelt sich durch Glühen an der Luft in Kohlensäure und Eisenoxyd. Durch Schwefelsäure und Salzsäure kann das Eisen daraus entfernt werden und es bleibt dann ein braunes der Humussäure sehr ähnliches Pulver zurück.

Die konzentrirte Salzsäure löst das Eisen ohne Rückstand auf, indem der ganze Kohlenstoffgehalt in Kohlenwasserstoff übergeht. Die konzentrirte Schwefelsäure hinterläßt nur einige Spuren eines braunen der Humussäure ähnlichen Pulvers. Die verdünnte Salpetersäure oder das Königswasser lassen einen rothbraunen Rückstand, der durch diese Säuren selbst wieder, wenn sie konzentrirt angewendet werden, sogleich gänzlich zerstört wird.

Der ungehärtete Stahl verhält sich wie das Eisen. Die konzentrirte Salzsäure hinterläßt bei ihrer Einwirkung keinen Rückstand, indem der Kohlenstoff ganz in Kohlenwasserstoff übergeht. Die verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lassen einen graphitähnlichen, reichlichen Rückstand zurück. Die konzentrirte Schwefelsaure sondert auch viel graphitähnliches Kohleneisen ab, verwandelt dieses aber schnell wieder in Humussäure. Die konzentrirte Salpetersäure verhält sich auf dieselbe Weise, ist aber diese Säure verdünnt, so erhält man keine graphitähnlichen Schuppen, indem der gesammte Kohlenstoff in Azulminsäure verwandelt wird.

Der gehärtete Stahl giebt ein graphitähnliches Kohleneisen. Es löst sich ohne Rückstand in der konzentrirten und kochenden Säure auf; die konzentrirte Schwefelsäure hinterläßt einen geringen kohligen Rückstand. Die konzentrirte Salpetersäure verwandelt den Kohlenstoff in Azulminsaure. Die verdunnte Säure dagegen sondert an-

fangs schwarze Flocken ab, welche sich aber bald in Azul
säure verwandeln. Die verdünnte Schwefelsäure und S
säure geben stets einen Rückstand von Humussäure.

Ähnlich wie der gehärtete Stahl verhält sich das we
Roheisen, manche Erscheinungen zeigen sich aber noch
schiedener. Die konzentrirte kochende Salzsäure löst es
Rückstand auf. Die Schwefelsäure läßt etwas schw
Kohle zurück. Die Salpetersäure sondert schwarze Flo
aus, welche sich bald in Azulminsäure verwandeln.
nicht oxydirenden Säuren lösen dieses Roheisen nur
schwierig auf und geben Humussäure.

Das graue Roheisen zeigt ein minder bestimm
Verhalten. Die konzentrirte, kochende Salzsäure löst
schnell auf und läßt einen Rückstand von Graphit oder
ner Blätterkohle. Die Schwefelsäure giebt dieselben
dukte, es bildet sich zugleich aber auch Humussäure.
Salpetersäure und das Königswasser geben gleichfalls G
phit und Azulminsäure. Die merkwürdigste Wirkung äu
die Schwefelsäure und Salzsäure bei gewöhnlicher Ter
ratur. Die Wirkung dauert mehrere Monate und es tr
sehr verwickelte Resultate auf. Außer Kohlenwasserstoff
einer öligen Substanz erhält man auch einen reichlichen
ligen Rückstand. Hieraus zieht das Ätzkali Humussäure
färbt sich dunkelbraun, indem graphitartige Schuppen zur

Auf dieses Verhalten gründete Karsten seine Ansichten. Es wird zwar dadurch die Theorie dieser Verbindungen sehr aufgeklärt, allein die Rolle, welche das Kiesel bei diesen Reaktionen spielt, ist noch unbekannt.

Es bleibt demnach zu wünschen übrig, daß man fortfahre, Versuche in dieser Art mit Gußeisen, Stahl und Stabeisen anzustellen, um die Art der Verbindung des Kohlenstoffs zu erforschen. Man behandle also nur die verschiedenen Verbindungen durch Säuren. Ist die verdünnte Säure nicht oxydirend, so entbindet sich Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff verbunden mit einem flüchtigen ölartigen Stoff, der sich zum Theil schon an den Gefäßwänden wieder absetzt. Man erkennt die Gegenwart dieses Öles an dem Geruche des Gases. Um dasselbe isolirt darzustellen, läßt man das Gas durch absoluten Alkohol streichen, welcher es zurückhält, und aus welchem es durch Wasserzusatz gefällt werden kann. Es scheidet sich das Öl ab, und sammelt sich auf der Oberfläche. Nachdem das Metall aufgelöst worden, bleibt ein kohliger Rückstand. Dieser ist bald schwarz, bald grau wie Graphit; bald ist er röthlich braun oder stellt sich zuweilen auch in mehreren Abänderungen zugleich dar. Ätzkali oder Natron scheiden die röthlich braune Kohle davon, die sich darin auflöst und gerade wie Humussäure verhält. Wird der Rückstand ausgewaschen und getrocknet, so zieht der Magnet alles graphitartige Kohleneisen daraus an, welches aus 60 Eisen und 40 Kohlenstoff besteht. Es bleibt nun reiner, höchstens mit etwas Kieselerde gemengter Graphit zurück, da das Ätzkali den größten Theil dieser Erde schon aufgenommen hat. Um aber den Gehalt derselben genau zu bestimmen, muß man eine besondere Operation zu dem Ende vornehmen.

Da das Chlorsilber auf das Roheisen reagirt, so benützte man es zur Analyse desselben; es entbindet sich Wasserstoff, der wahrscheinlich von der Gegenwart des Kiesels herrührt. Man kann beide bei gewöhnlicher Temperatur auf nassem Wege auf einander wirken lassen: man nimmt nämlich ein Stück geschmolzenes Chlorsilber, auf welches man das Stück Gußeisen legt und mit Wasser befeuchtet. Man läßt das Ge-

menge ruhig wirken und erhält zuletzt metallisches Silber und in Salzsäure aufgelöstes Eisen. Zur Auflösung von 1 Thl. Eisen werden 8—10 Thl. Chlorsilber erfordert. Man erhält auf diese Weise den ganzen Kohlenstoffgehalt des Gußeisens, allein der Rückstand ist nicht reiner Kohlenstoff, sondern enthält häufig Graphit, graphitartiges Kohleneisen und rothe Kohle, sowie auch Kieselerde. Das Chlorsilber wirkt also wie die Säuren und der Rückstand muß auf dieselbe Weise analysirt werden.

1690. Graues Roheisen. Dieses variirt auf dem Bruche von Schwarz bis zu Hellgrau; es ist um so dunkler, je dichter und geschlossener das Korn desselben ist. Die Textur gleicht bald einem körnigen Gewebe, bald ist es eben auf dem Bruche. Nie findet man ausgezeichnete Krystalle darin, oder es sind dieselben dazwischen eingelagerte Produkte.

Dieses Roheisen ist zu porös als daß es eine schöne Politur annehmen könnte. Es wiegt zwischen 6,79 und 7,05, woraus sich schon seine Porosität abnehmen läßt, denn das weiße Gußeisen ist dichter, obgleich der Eisengehalt in beiden derselbe ist. Das graue Gußeisen läßt sich feilen, meißeln und leicht bohren. Es nimmt selbst Eindrücke vom Hammer an. *) 20—40 Millimeter dicke Stäbe zerbrechen bei einer Belastung von 9 bis 13 Kilogr. für den Millimeter. Im Allgemeinen darf man annehmen, daß die Zähig-

Das Gegentheil zeigt sich hinsichtlich des Widerstandes beim Zerschmettern. Gewöhnliches graues Roheisen kann nur 60—100 Kilogr. auf dem Quadratmillimeter tragen, während die Last auf 100—150 Kilogr. steigen kann, wenn es dünn gegossen und während des Erkaltens weiß geworden ist. Ist der probirte Gegenstand graues Roheisen, so wird es platt geschlagen, sobald die Last groß genug geworden ist. Ist es dagegen weißes Gußeisen, so wird es unter Lichtentwicklung und mit einer lebhaften Detonation in Pulver verwandelt. Das graue Roheisen ist leichter schmelzbar als das Stabeisen, allein schwerflüssiger als das weiße Gußeisen. *) Es dehnt sich beim Übergang vom tropfbaren in den starren Zustand aus. Die lineare Ausdehnung des Gußeisens vom flüssigen Zustand gerechnet bis zur gewöhnlichen Temperatur beträgt $\frac{1}{96}$. **)

Wird das graue Roheisen unter Ausschluß der Luft geschmolzen und läßt man es dann langsam erkalten, so behält es seine Eigenschaften unverändert; durch schnelles Erkalten wird es weiß. Dieß findet immer statt, wenn man es noch flüssig in kaltes Wasser bringt, oder sehr dünne und kleine Gegenstände davon gießt. Schnelles Erkalten wirkt überhaupt immer auf gleiche Weise. Wird graues Roheisen in großen Massen gegossen, so erleidet es keine Veränderung, Stücke von mäßiger Größe dagegen sind im Innern grau und außen weiß, weil der Kern nur langsam erkalten kann. Daß das Roheisen, wenn es in großen Massen gegossen wird, seine Beschaffenheit nicht verändert, ist leicht begreiflich, weil es nämlich dann selbst auf der Oberfläche nur langsam erkalten kann. Man kann diesen Umstand benützen, um Objekte zu gießen, deren Oberfläche graues Eisen ist, während der Kern weiß geworden. Man

*) Die Schmelzbarkeit des Eisens steht im Allgemeinen mit dem Kohlengehalt desselben im geraden Verhältniß, sie wird gewöhnlich zu 17 bis 18000° Fahrenh. und 120—130° Wedgw. angenommen. A. u. E.

**) Nach dem Erstarren und weitern Abkühlen zieht sich das Eisen und zwar graues weniger als weißes zusammen, weshalb auch die Formen zu den Gußwaaren, welche genaue Dimensionen haben sollen, um so viel größer gemacht werden müssen als die Raumverminderung oder das Schwinden beträgt. In der Praxis rechnet man durchschnittlich auf 1 Fuß 1/8 Zoll Schwindmaaß. A. u. E.

läßt zu dem Ende die gegossene Masse langsam erkalten und taucht sie dann, während der Kern noch flüssig ist, in kaltes Wasser; dadurch verwandelt sich dieser durch plötzliches Abkühlen in weißes Gußeisen.

Häufig wird das weiß gewordene graue Gußeisen wieder weich gemacht (adoucirt oder getempert), indem man es aufs neue in Kokestaub glüht, wodurch es in graues Gußeisen übergeht. *)

Wird das graue Roheisen an der Luft erhitzt, so verändert es sich nicht so schnell als das weiße. Obschon es schwerer schmelzbar ist als dieses, so fließt es doch vollkommner. Diese Eigenschaften geben ihm einen Vorzug in allen Fällen, wo eine zweite Schmelzung erforderlich ist, denn es füllt alle Theile der Form vollkommen aus und man hat dabei weniger Abgang. Das graue Roheisen muß schnell geschmolzen werden, denn wenn man es lange an der Luft rothglühend erhält, so wird es pulverig und verliert seinen Zusammenhang. In diesem Falle ist es großentheils in dehnbares Eisen verwandelt und kann nun nicht mehr geschmolzen werden.

Graues Roheisen rostet leichter und tiefer als weißes, und zwar theils weil es poröser ist, theils weil es weniger Kohlenstoff chemisch gebunden enthält und endlich weil der Graphit und das Eisen darin getrennt existiren, wodurch eine galvanische Thätigkeit entstehen kann, die im weißen

der Feile und dem Bohrer, zerbricht unter dem Hammer und Meisel ohne Eindrücke von diesen anzunehmen. Dieses Roheisen ist viel weniger zähe als das graue, kann aber nicht so leicht zerschmettert werden. Es ist leichter schmelzbar als das graue, und dehnt sich auch beim Erstarren aus, allein in minderem Grade.

Das weiße Gußeisen erlangt die Haupteigenschaften des grauen, wenn es in porösen Substanzen eingehüllt längere Zeit rothgeglüht wird. Kohlenstaub, Graphit, Thon, Kreide, Knochenasche und rothes Eisenoxyd bringen diese Wirkung hervor, die beiden letzten Körper aber werden gewöhnlich den übrigen vorgezogen. Schon Reaumür beschäftigte sich viel mit dem Tempern des Gußeisens. Es scheint diese Eigenschaftsveränderung des Eisens daraus erklärlich zu seyn, daß der Kohlenstoff einen andern Aggregatzustand annimmt und sich zum Theil aus dem Eisen absondert, mit dem er vorher chemisch verbunden war. Wenn wirklich, wie man versichert, das getemperte Eisen sein Gewicht nicht verändert, so ist dieß die einzig mögliche Erklärungsweise. *)

Glüht man das geschmolzene Gußeisen an der Luft, so wird es dick und erstarrt endlich. Es wird dadurch in Stahl verändert, indem ein Theil Kohlenstoff verbrennt. Schmelzt man das weiße Gußeisen bei sehr hoher Hitze und

*) Stark mit Blutstein und Kohlenpulver adoucirtes Eisen ist gänzlich verändert im Bruche. Die äußere Schicht gleicht verbranntem Stabeisen, die nächst folgende ist stahlartig und der Kern von dunkler schwarzgrauer Farbe. Zwischen den einzelnen Schichten liegt oft ein ganz weißes Pulver, welches bei näherer Untersuchung sich als Kieselerde charakterisirt. Wird das einmal adoucirte, nunmehr strengflüssige Eisen im Tiegel nochmals umgeschmolzen und dann zu feinen Gegenständen wie z. B. zu Hufeisen, Thürbeschlägen ꝛc. vergossen und aufs Neue getempert, so erhalten diese Sachen einen außerordentlichen Grad von Weichheit. In England wird das Weicheisen, welches eine ganz besondere Biegsamkeit und Zähigkeit besitzt, so daß daraus die verschiedenartigsten Gegenstände für Schlosser, Buchsenmacher ꝛc. gefertigt werden können, aber nicht auf diese Weise, sondern aus dunkelgrauem Roheisen erzeugt, welches im Kupolofen mit Koke umgeschmolzen und vergossen wird. Die erhaltenen Gußwaaren werden dann in Koke- und Blutsteinpulver gepackt und 4 bis 6mal 24 Stunden mäßig geglüht. A. u. E.

läßt es langsam erkalten, so verwandelt es sich nach Karsten in graues Roheisen.

Die Anwesenheit des Schwefels erzeugt fast immer weißes Roheisen, denn glüht man graues mit etwas Schwefel, so verwandelt es sich in weißes, welches durch langsames Erkalten nun nicht mehr grau wird. Der Schwefel scheint also auf die Graphitbildung Einfluß zu haben. *)

Auch der Phosphor wirkt wie der Schwefel, und verhindert noch mehr die Graphitbildung. Man findet fast in allen Roheisensorten Phosphor, wodurch sie leichter schmelzbar und dünnflüssiger werden. Es eignet sich deshalb das phosphorhaltige Roheisen besser zum Gießen feiner Gegenstände.

Stahl. (Aciers.)

1692. Man begreift unter diesem Namen verschiedene Eisenarten, welche ungefähr 99 Proz. Eisen enthalten und folglich höchstens 1 Proz. Kohlenstoff, **) Kiesel oder Me-

*) Ein Minimum von Schwefel in der Beschickung hat der Hüttenmann, welcher sein Roheisen zu Geschütz oder Maschinentheilen vergießen will, sehr gern, weil beim gaarsten Gange des Ofens das graue Eisen dann weniger Graphit enthält, also bedeutend fester wird. In Schweden scheint dieses längst bekannt zu seyn. (S. Meyer über das Eisenhüttenwesen in Schweden. Berlin 1829). In dem schwefeleisenhaltigen Roheisen ist weniger Kohleneisen; es kann sich also daraus, selbst wenn es flüssig längere Zeit den höchsten Hitzgraden ausgesetzt bleibt, nur wenig Graphit bilden. Roheisen,

le, die entweder absichtlich oder zufällig damit legirt wur-
n. Der Stahl ist sonach hinsichtlich seiner Zusammensetzung
d seiner äußern Kennzeichen nicht bestimmt charakterisirt.
wöhnlich theilt man die verschiedenen Stahlarten in vier
uptvarietäten: den natürlichen Stahl, den Cement-
hl, den Gußstahl und den damaszirten Stahl.

Der Stahl unterscheidet sich vorzüglich vom Eisen durch
e merkwürdige Eigenschaft: durch schnelles Abkühlen eine

---

sophy, by John Dalton, Manchester 1827.) Er sagt: „Gewöhnlich wird Stahl als eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff betrachtet. Der Verbindungszustand der Kohle mit dem Eisen ist aber noch nicht hinlänglich erwiesen. Nach Collier (Manchester Memoires vol. V. p. 120) gewinnt Eisen 1/180 seines Gewichts, wenn es in Stahl verwandelt wird, was Mushet auch bei kohlenstoffreichem Stahl bestätigt. Eisen, welches indeß nur 1/90 bis 1/100 Kohlenstoff aufgenommen, hat an Gewicht verloren. (Philos. Magazine vol. XIII.) Mushet nimmt 1 Proz. Kohlenstoff im Gußstahl an; analytischen Untersuchungen zu Folge ist aber kein Grund vorhanden, zu glauben, daß Stahl so viel Kohlenstoff enthalte. Wird reiner Stahl in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so entwickelt sich Kohlensäure und Kohlenoxydgas freies Wasserstoffgas, auch ist der Rückstand nicht kohlehaltig. Ich bin daher geneigt anzunehmen, daß die Eigenschaften, welche Stahl vom Eisen unterscheiden, mehr einer besondern Krystallisation oder Lagerung der Eisenatome als einer Verbindung mit Kohle oder andern Substanzen, zuzuschreiben sind. Bei der Stahlerzeugung wird das Eisen größtentheils bis zur Schmelzhitze erhitzt und dieses ist ein die Krystallisation begünstigender Umstand. Wir sehen, daß schon beim Härten der Stahl sich gänzlich verändert, wobei weder Aufnahme noch Verlust einer andern Substanz statt finden kann und nun diese Umänderung blos einem neu erfolgten Lagerungs- oder Anordnungs-Verhätnisse der innern Theile zugeschrieben werden. Warum sollte dem Unterschied des Stahles vom Eisen nicht dieselbe Ursache zu Grunde liegen?"

Auch Thomas Clarke in dem Edinburgh. Journal of Science Nro. 16 sagt: „es mag die Kohle entweder wesentlich oder unwesentlich bei der Stahlerzeugung seyn, so bleibt doch ausgemacht, daß die Kohle nicht auf die Weise mit dem Eisen verbunden gedacht werden kann wie z. B. der Schwefel in Schwefelverbindungen. Die Structur des Stahls ist allerdings von der des Eisens verschieden, deshalb ist aber noch kein chemischer Unterschied zwischen beiden anzunehmen, eben so wenig wie zwischen Wasser, Eis und Wasserdampf ein chemischer Unterschied nicht Statt findet. Jedenfalls verdient es eine sorgfältige Untersuchung, ob Kohle wesentlich nöthig ist um die Structur des Eisens zu verändern, oder ob Hitze allein die Umänderung bewirken kann?" —

deutende Härte anzunehmen, und durch Ausglühen und lan
sames Erkalten dagegen wieder weich zu werden.

Der Stahl ist härter als das Eisen, selbst wenn
langsam erkaltet ist; erhitzt man ihn aber bis zum Rothgl
hen und taucht ihn schnell in kaltes Wasser, so wird er sehr ha
und widersteht dann oft den besten Feilen. Man nennt di
Operation das Härten (trempe), wodurch der Stahl zw
härter, aber auch spröder und minder dicht wird. Da di
Härten in technischer Hinsicht äußerst wichtig ist, so woll
wir alle dabei obwaltenden Umstände genau untersuchen.

1693. Die Wirkung des Härtens steht mit Karsten
Theorie in enger Beziehung. Wir sehen, daß dieser geleh
Metallurg annimmt, daß das schnell erkaltete Roheis
die im flüssigen Zustand ihm eigenthümliche Beschaffenh
beibehält, während im langsam erkaltenden eine Verä
derung in der Verbindung seiner Elemente erleidet. Wah
scheinlich verhält es sich im Stahl ebenso, und zwar so, d
der gehärtete eine gleichartigere Masse bildet als der lan
sam erkaltete. Hiergegen lassen sich aber noch Einwür
machen, denn wenn man auch die Anwendbarkeit dieser The
rie dann zugiebt, wenn der Stahl vor dem Härten rothg
glüht worden, so ist es doch nicht wahrscheinlich, daß d
Anlassen, welches bei niedrigern Temperaturen Statt finde
aus denselben Ursachen zu erklären ist.

Die Physiker haben bisher das Harten des Stah

erklären gesucht. Der rothglühende Stahl, nachdem er schnell in kaltes Wasser getaucht wird, erkaltet plötzlich auf seiner Oberfläche; dadurch erstarrt diese noch ehe die innern Theile erkalten können, und schließt diese fest ein. Die innern Schichten, welche nun allmählig auch erkalten, können sich nun nicht mehr frei zusammenziehen, weil sie fest an der äußern erstarrten Rinde adhäriren, und befinden sich folglich in einem sehr ausgedehnten Zustande, nachdem die Masse ganz erkaltet ist. Früher erklärte man also die Wirkungen des Härtens aus dem besondern Aggregatzustand, welcher durch die in allen Richtungen stark gespannte Hülle erzeugt wird. Wie lassen sich aber diese Ansichten in Einklang mit den beim schnellen Erkalten des Schwefels und der Bronze auftretenden Erscheinungen bringen?

Es kann somit die merkwürdige Wirkung des Härtens auch nicht genügend erklärt werden. Man könnte jedoch immerhin beide Erklärungsarten gelten lassen, nämlich daß der rothglühend gehärtete Stahl seine Eigenschaft sowohl der durch ungleiches Erkalten bewirkten Spannung seiner Theilchen, als auch der durch plötzliches Abkühlen erzeugten besondern Art der chemischen Verbindung seiner Bestandtheile verdankt. Auf diese Weise ließe sich dann die Wirkung des Härtens, so wie die des Anlassens zugleich erklären. Das plötzliche Abkühlen (Härten) würde demnach zum Zwecke haben, dem Stahl diejenige gleichartige innere Beschaffenheit zu ertheilen, welche die Härte erzeugt; dagegen würde dann das Anlassen die physische Wirkung des Härtens, wodurch der Stahl zu spröde geworden, aufheben; es würde also hierdurch die Zähigkeit des Stahls wieder hergestellt, ohne daß seine Härte aufgehoben würde, welche eigentlich seinen Werth begründet.

1694. Wollen wir nun in technischer Beziehung die sowohl für das Härten als für das Anlassen am besten sich eignenden Hitzgrade kennen lernen. Allgemein darf man wohl annehmen, daß beim Härten der Stahl rothglühend gemacht und dann in kaltes Wasser getaucht wird. Beim Anlassen erhitzt man ihn aufs Neue, allein nur so stark, daß er auf der Oberfläche färbig anlauft. Die Farben, welche

erhitzter Stahl nach und nach annimmt und woraus m die ungefähre Temperatur beurtheilt, sind: strohgelb, dr keigelb, roth, violett, blau, grau, weiß. Selten treibt m das Anlassen weiter als bis zu Blau.

Je stärker der Stahl beim Härten erhitzt wurde, de größer ist die Härte desselben. Die Wärmeleitungsfähigk des flüssigen Körpers, seine Wärmecapazität, so wie üb haupt die Temperatur desselben haben den wesentlichst Einfluß auf die Härte des Stahls, indem er hierdurch e weder langsamer oder schneller abgekühlt wird.

Das Quecksilber härtet am besten; hierauf kommt Sa wasser und Wasser, welches mit Säuren vermischt ist, u endlich fette Körper. In der technischen Praxis wendet m fast nie Quecksilber, wohl aber mehrere andere Flüssigkeit an. *) Das Anlassen kann leicht eben so verschiedenartig a geändert werden. Bald läßt man den erhitzten Gegenstan langsam erkalten, bald taucht man ihn längere oder kürze Zeit in kaltes Wasser, bevor er noch ganz abgekühlt ist.

In der neusten Zeit war man geneigt das Anlasse ganz einfach als ein Mittel zu betrachten, welches bestimm ist, die Wirkung eines zu starken Härtens theilweise wiede aufzuheben. Man nahm an, daß die Schwierigkeit, de Stahl sogleich anfangs den nöthigen Härtegrad zu ertheile von dem Umstand herrühre, daß der richtige Temperaturgra

1693. Gewöhnlich hat der Stahl eine graulich weiße be; im Bruche ist er dicht, eben und metallisch glänzend, ch weniger als das Eisen. Er zeigt eine körnige Textur, um so gleichförmiger und feiner ausfällt, je besser seine alität ist. Er nimmt eine schöne Politur an, was theils seinem dichten Aggregatzustand, von der Feinheit des ns und der Eigenschaft, nie sehnig zu werden, abhängt. Durchs Härten erleiden diese Eigenschaften eine theilse Änderung. Seine Oberfläche wird etwas blasig und Innern zeigen sich mehr Poren, allein diese Veränderun- sind nur durch die Lupe erkennbar. Die Dichtigkeit Stahls ist verschieden, wie man aus nachfolgenden An- en ersehen kann:

Ungehärteter Stahl	7,738	Hawksbee
Gehärteter desgl.	7,704	„ „
Gehämmerter Gußstahl	7,919	Lewis
desgl. hellroth glühend gehärtet	7,831	„ „
Beeg von Bengalen	7,730	Stodart u. Faraday
desgl. ungeschmolzen und gehämmert	7,787	„ „ „

Diese Resultate zeigen, daß durch Hämmern die Dich- it des Stahls zunimmt, während dagegen durchs Här- dieselbe vermindert wird. Fortin hat sich davon durch heidende Versuche überzeugt, und fand, daß größere blstücke ihr Volum beim Härten verhältnißmäßig mehr rößerten als kleine. Die Übereinstimmung dieser Re- ate mit der ältern Theorie des Härtens, und die Schwie- eit, welche sich darbietet, wenn man dieselbe nach der ern Ansicht von Karsten erklären will, veranlaßte mich e Theorien mit einander zu verbinden. Fortin erhielt ende Resultate:

	Breite.	Länge.	Dicke.	Lineare Ausdehnung.
Platte . . .	30 Linien . .	30 . .	4 . .	0,0004
Stab . . .	5 „ . .	30 . .	2,4 .	0,0002

Die Versuche Brissons sind noch genauer, indem er Ausdehnungen durch das spezif. Gew. bestimmte. Er ielt folgende Resultate:

lischer Stahl nicht gehämmert und ungehärtet		7,853
desgl. stark gehämmert		7,872
desgl. stark gehämmert und sehr gehärtet		7,818
desgl. nicht gehämmert aber stark gehärtet		7,816

Es ergiebt sich hieraus, daß die Wirkung des Hi merns verschwindet, wenn man den Stahl wieder beim H ten erhitzt; denn es findet kein Unterschied statt zwisc Stahl, der vor dem Härten gehämmert oder nicht geh mert wurde. *)

1696. Alle Stahlarten können in zwei Abtheilun gebracht werden. Zur ersten gehört der Roh- oder Schm Stahl, der Cement- oder Brennstahl und der gewöhnl Gußstahl. Bringt man einen Tropfen Salpetersäure dar so bildet sich auf deren Oberfläche ein schwarzer Flec der von dem entblößten Kohleneisen herrührt. Auf weic Eisen erzeugt sich durch gleiche Behandlung nichts Ähnlic

Die zweite Abtheilung begreift alle damaszirten St sorten in sich. Durch Behandeln mit schwacher Salpe säure werden auf diesen verschiedenartige Figuren sichtl welche von einem krystallinischen oder faserigen Zustand innern Masse herrühren. Die Säure ätzt die Oberfl weg und dadurch treten dann die Zeichnungen hervor.

1697. Rohstahl. Man erhält diesen theils dir aus den Eisenminern, theils durch Behandlung des G eisens. In den katalonischen Eisenhütten stellt man di

*) Die absolute Festigkeit des Stahls ist bedeutend größer als die des G eisens und zwar in dem Verhältniß wie 13 : 10. Je größer die Festigk desto mehr biegsam und elastisch zeigt er sich. Der Stahl wird schwe

die Reduktion des Eisenspathes nach Belieben entweder Eisen oder Stahl dar. Das Produkt heißt fèr cèdat. Wendet man Gußeisen an, so entkohlenstofft man es durch Erhitzen an der Luft, und erhält so den Rohstahl (acier brut). Hieraus formt man Bündel, die man ausschmiedet (Gerbstahl oder raffinirter Stahl). Wird diese Arbeit dann 2 bis 3 mal wiederhohlt, so erhält man 2 bis 3mal raffinirten Stahl (acier à deux, à trois marques). Dieser Rohstahl ist nicht gleichartig durch seine Masse, wird aber durch wiederhohltes Raffiniren immer gleichartiger. *)

Wahrscheinlich ist der Rohstahl zu gleicher Zeit mit dem Eisen entdeckt worden, denn es muß offenbar den ersten Metallurgen sehr schwer gewesen seyn nach den damals bekannten Methoden Stabeisen darzustellen, ohne nicht zugleich auch Stahl zu erhalten. Soviel ist wenigstens gewiß, daß man den Rohstahl weit früher als die übrigen Stahlarten kannte. Schon Aristoteles beschreibt die Bereitungsart desselben,

Es folgen hier einige Analysen von Rohstahl nach Heurycart de Thury, in welchem aber der Kohlenstoffgehalt zu niedrig angegeben ist.

	Von Ungarn.	Von Rives.
Kohlenstoff	0,25	0,25
Kiesel	0,78	0,58
Eisen	98,97	99,17
	100,0	100,0

Der Rohstahl wird gewöhnlich zu Ackergeräthen verarbeitet; der 3mal raffinirte Stahl wird dagegen vorzugsweise zu Federn und blanken Waffen angewendet.

1698. Cementstahl. Dieser wird aus Stabeisen bereitet, welches man in Berührung mit Kohlenstaub eine Zeit lang rothglüht. Die Umwandlung in Stahl geschieht allmählig von der Oberfläche bis nach dem Innern; dieser Stahl ist deshalb sehr ungleichartig in seiner Masse, wenn

*) Zur Schmelzstahlbereitung eignet sich besonders das aus manganreichem Spatheisenstein erzeugte Roheisen wegen seiner Reinheit, weil dieses Roheisen mit manganhaltiger Schlacke bedeckt ist und aus derselben mehr Mangan und nur einen geringen Antheil Kiesel aufnimmt. A. u. E.

er nicht sorgfältig gegerbt wird. Auf seiner Oberfläche i er blasig, weshalb er auch Blasenstahl heißt. Man kan diesen Stahl sehr gut schweißen, sowohl mit sich selbst a mit Eisen. Durch Härten erhält er eine bedeutende Här und läßt sich sehr gut poliren. Zuweilen ist er brüchig u dann muß man ihn zum zweitenmale cementiren.

Ist der Cementstahl gehörig gegerbt worden, so ceme trirt man ihn zum zweitenmal. Er wird hierdurch vi gleichartiger, nimmt eine schöne Politur an und läßt s dann schweißen. Die Fabrikation des Cement- oder Bren stahls wurde ehedem in England sehr geheim gehalten u erst Reaumür lehrte durch seine gründlichen Untersuchunge die Grundsätze dieser Kunst kennen. Wahrscheinlich schrei sich die Bereitung des Brennstahls ursprünglich von d Operation des Einsatzhärtens (trempe en paquet her. Man glühte nämlich die zu härtenden Gegenstände u geben von Kohlenpulver in bedeckten Gefäßen roth u kühlt sie dann schnell in Wasser ab; dadurch wird die Ob fläche in Stahl verwandelt. Man zieht zu diesem Behu thierische Kohle vor, welche durch Verkohlung wollener Lu pen erhalten und wendet dieses Verfahren vorzüglich i Maschienenfabriken an, wenn manche Maschienentheile a der Oberfläche schnell gehärtet werden sollen. *)

Jetzt bezeichnet man der Analogie nach mit dem Nam Einsatzhärtung eine Operation, welche mit dem St

so, damit sie nicht durch Oxydation ihre Schärfe verlieren. Sie werden dann mit Kohlenstaub in Zylinder gepackt, hinreichend geglüht und dann nach und nach herausgenommen und gehärtet.

Die Feilen können auch bloß mit Ruß, den man in Salzwasser eingerührt hat, oder mit Hefe überzogen werden. Man glüht sie roth, richtet sie wieder, im Falle sie sich geworfen haben sollten und härtet sie dann.

Man gebraucht den Cementstahl zur Fabrikation der Feilen, anderer Werkzeuge und verschiedener Quincailleriewaaren. Er läßt sich mit dem Eisen zusammenschweißen, weshalb man ihn vorzüglich zum Anstählen der Hämmer, Meisel, Amboß ꝛc. gebraucht. Mit anderm Stahl oder selbst mit Eisen zusammengeschmiedet lassen sich alle Schneideinstrumente daraus verfertigen.

Nachfolgende Analysen wurden von Vauquelin vom Remmelsdorfer Stahl (Moseldepart.) geliefert:

Kohlenstoff	0,79	0,68	0,79	0,63
Kiesel	0,15	0,12	0,15	0,11
Phosphor	0,34	0,82	0,79	1,52
Eisen	98,72	98,38	98,27	97,74
	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Rohstahl muß fast immer auf dieselbe Weise zusammengesetzt seyn. Um sich einen richtigen Begriff von der Mischung machen zu können, müßte man den Rohstahl und den wiederholt gegerbten analysiren; denn es ist keinem Zweifel unterworfen, daß durch das öftere Ausglühen dem Stahl Kohlenstoff und Kiesel entzogen und derselbe nach und nach wieder eisenartig wird. Man kann also die Natur eines Rohstahls nicht nach demselben verarbeiteten oder ausgeschmiedeten Stahl beurtheilen.

1699. Gußstahl. Er ist der gleichartigste von allen Stahlsorten. Man erhält ihn durch vollkommenes Einschmel-

*) Oder auch wie Clouet im Jahr 1788 lehrte, durchs Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Kohlenstoff. Ferner erhält man Gußstahl aus (in Blutstein, Hammerschlag und Kohlenstaub) adoucirtem Roheisen, wenn es nochmals umgeschmolzen und adoucirt und sodann mit 5—8 Thl. Stabeisen zusammengeschmolzen wird. A. u. G.

zen des Cementstahls. *) Durch die Wasserhärtung nimmt er hohe Härtegrade an, ohne jedoch an Zähigkeit zu verlieren, wodurch er vorzüglich zu Grabsticheln, Meiseln ꝛc. sich eignet, womit man Eisen, Stahl und Roheisen bearbeiten will. Er nimmt eine schöne Politur an, weshalb man ihm zu seinen Schneideinstrumenten den Vorzug giebt. Die Bereitung des Gußstahls wurde erst gegen das Jahr 1750 erfunden. *)

Ehedem fabrizirte man zweimal geschmolzenen Stahl. Man erhält durch die zweite Schmelzung vortrefflichen sehr gleichartigen Gußstahl, welcher eine herrliche Politur annimmt. Seit einigen Jahren hat man es sogar dahin gebracht, Gußstahl zu bereiten, welcher sich nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit Eisen schweißen läßt. **)

*) In der Mitte des vorigen Jahrhunderts lebte in der Nähe von Sheffield ein armer Arbeiter Namens Waller, der vollkommen dichte und polirte Stahlwalzen behufs der Verfertigung von Gold- und Silber-Galonen durch Zusammenschmelzen des gewöhnlichen Stahls mit andern Metallen herzustellen suchte. Die Legirungen waren zwar sehr dicht und in der Masse gleichartig, allein es fehlte ihnen die Härte des Stahls. Bei Fortsetzung seiner Versuche fand endlich Waller zufällig, daß der Stahl für sich allein ohne Metallzusatz zum Schmelzen gebracht werden konnte und dadurch vollkommen dicht und gleichförmig wurde. Waller selbst zog wenig Nutzen von seiner wichtigen Entdeckung, indem sein Zeitgenosse Huntsmann, die Wichtigkeit derselben recht ermessend, das Geheimniß Wallers zu erforschen wußte, eine große Gußstahlfabrik anlegte und die neue trefflichen Stahlsorte mit seinem Namen gestempelt in alle Länder verbreitete. So kam es, daß

Der Gußstahl hat zuweilen die merkwürdige und schätzbare Eigenschaft sich durch die Luft allein härten zu lassen. Man braucht ihn zu dem Ende nur roth zu glühen und dann mit Luft in Berührung zu bringen. Eine ähnliche Wirkung zeigt sich, wenn man den Stahl kalt so stark hämmert, daß er sich erhitzt und ihn dann ruhig erkalten läßt. Die Hrn. Poncelet fabriziren schon seit 1819 im Großen diese merkwürdige Stahlsorte.

Es scheint, daß der Stahl beim Umschmelzen viel Kiesel und etwas Kohlenstoff verliert, wenigstens geht dieß aus den nachfolgenden Analysen hervor. Zu bemerken ist übrigens, daß die mit Stahlanalysen sich beschäftigenden Chemiker häufig mehr Kohlenstoff fanden als Vauquelin. Die frühern Analysen verdienen überhaupt kein sonderliches Zutrauen, erst das von Gay-Lussac eingeführte Verfahren giebt zuverläßige Resultate.

Die folgenden Analysen von Gußstahl sind von diesem berühmten Chemiker:

	Englischer 1. Qualität.	Isère. 1. Qualität.	Französisch. 1. Qualität.	Französisch. 2. Qualität.
Kohlenstoff	0,62	0,65	0,65	0,94
Kiesel	0,03	0,00	0,04	0,08
Phosphor	0,03	0,08	0,07	0,11
Eisen	99,32	99,27	99,24	98,87
	100,00	100,00	100,00	100,00

1700. Damaszirter Stahl. Man giebt diesen Namen einer Stahlsorte, deren Oberfläche durch eine schwache Säure dergestalt angegriffen wird, daß mohrartige Zeichnungen auf derselben hervortreten. Die orientalischen Säbelklingen sind häufig aus damäszirtem Stahl verfertigt, dessen Bereitungsart aber noch unbekannt ist. Tavernier sagt hierüber: „der damaszirte Stahl kommt aus dem Königreich Golkonda; er kommt dort im Handel in kleinen Laiben von der Größe eines Soubrodes (freilich eine sehr veränderliche Größe!) vor. Man schneidet ein solches Stück entzwei, um zu sehen, ob der Stahl gut ist und schmiedet dann aus jeder Hälfte eine Säbelklinge.

Es geht hieraus hervor, daß der fragliche Stahl in geschmolzenen Kuchen vorkommt, und wir werden in der

That auch sehen, daß der damaszirte Stahl stets ein Gußstahl ist.

Bréant erhielt einen schönen damaszirten Stahl durch Zusammenschmelzen von 100 Thl. weichem Eisen mit 2 Thl. Kienruß. 100 Thl. Feilspäne von grauem Roheisen und 100 Thl. Feilspäne desselben Eisens, welche vorher ausgeglüht worden, gaben ebenfalls einen schönen damaszirten Stahl. Am besten eigneten sich hierzu die ganz schwarzen Roheisensorten. Bréant wieß nach, daß der Stahl nur dann damaszirt wird, wenn er langsam nach dem Guße erkaltet. Gießt man ihn in dünne Barren, so nimmt er keine damaszirte Beschaffenheit an. Diese rührt also von einer regelmäßigen Krystallisation her, welche die verdünnte Säure auf der Oberfläche enthüllt, und die durch die zum Schmieden des Stahls erforderliche Hitze nicht zerstört wird.

Der damaszirte Stahl läßt sich im Allgemeinen nur schwer schmieden, und dieß rührt von seiner krystallinischen Textur her. Weiß geglüht zerbröckelt er sich unter dem Hammer und in der Kirschrothglühhitze bricht er. Um nun die richtige Temperatur zu treffen, bei welcher er sich schmieden läßt, muß man sehr erfahren seyn, weshalb man nur äußerst geschickte Arbeiter hierzu brauchen kann. Die Art wie er ausgereckt wird, hat übrigens einen wesentlichen Einfluß auf die Form der Zeichnungen, welche er durch die Be-

auch möglich, daß Aluminium darin vorkäme, welches von der Reduktion des Thons der Tiegel herrühren könnte. Ein damaszirter Stahl von solcher Mischung ist in Ostindien unter dem Namen Wootz bekannt. Er wird in Bombay fabrizirt. Das Aluminium wurde von Faraday darin entdeckt. Nach Gay-Lussac enthält der Wootz:

	roher.	geschmiedeter.
Kohlenstoff	1,407	0,957
Kiesel	0,120	—
Aluminium	0,948	—
Eisen	97,525	99,043
	100,000	100,000

Diese Analysen bestätigen das durch Faraday erhaltene Resultat und stimmen auch ganz mit der von Bréant aufgestellten Ansicht überein. Da nun das Aluminium im rohen Stahl existirt, im geschmiedeten aber nicht mehr gefunden wird, so ist es klar, daß der Damast nicht von diesem Metall herrühren kann. Das Aluminium und Kiesel werden beim Ausschmieden oxydirt und ausgeschieden. *)

Faraday ahmte den Wootz nach, indem er aus Eisen und Kohle ein sehr kohlenstoffreiches Kohleneisen darstellte. **) Dieses wurde mit Thonerde gemengt und stark geglüht; dadurch entstand eine Legirung von Eisen und Aluminium. Diese Legirung wurde nun mit gewöhnlichem Stahl in angemessenem Verhältniß zusammengeschmolzen. Eine solche Behandlung scheint jedoch nicht nöthig seyn, denn der Wootz ist nur ein sehr reiner, langsam erkalteter Gußstahl. Hier folgen die Analysen desselben von Faraday

	Kohleneisen.	Aluminiumeisen.
Eisen . . .	94,37	96,6
Kohlenstoff .	5,64	nicht bestimmt
Aluminium .	0,00	3,4
	100,00	100,0

*) Die Ostindier bereiten Wootz durch's Zusammenschmelzen von Stabeisen mit Kohle, oder durch Glühen mit Pflanzen, die sich dabei verkohlen. Höchstens 2 Pfund Eisen werden einmal eingeschmolzen; das Produkt läßt man im Tiegel erkalten, und zerschlägt dann denselben. A. u. E.

**) Zerhacktes Eisen wird mit Kohlenpulver geschmolzen. Ist die erhaltene Masse hammerbar, so wird sie zerstückelt und aufs Neue mit Kohle geschmolzen, diese Masse ist dann so sprode, daß man sie im Mörser zerstoßen kann. Das Pul-

Man mengt das Aluminium mit wenigstens dem 8fachen und höchstens dem 20fachen Gewichte guten Stahles, und erhält hierdurch einen dem Wootz ähnlichen Stahl. *)

Faraday und Stodart machten viele Versuche, noch andere Stahllegirungen darzustellen, woraus sich ergab, daß man durch Zusatz verschiedener Metalle die Qualität des Stahls verbessern kann. $\frac{1}{50}$ Silber giebt eine Legirung, welche härter als der beste Gußstahl ist. Setzt man mehr Silber zu, so verbindet sich dieses Metall nicht mehr chemisch, sondern bildet Fasern, welche durch Säureneinwirkung sichtbar werden.

Stahl, welcher mit $\frac{1}{100}$ Nickel legirt ist, liefert ein äußerst hartes, sehr politurfähiges Produkt, auf welchem durch Säuren ein schöner Damast erzeugt werden kann. Der Erfinder dieses Stahls ist Fischer in Schaffhausen, der denselben als Meteorstahl in den Handel liefert.

Ist der Stahl mit 1—3 Proz. Chrom verbunden, so ist er sehr hart und läßt sich gleich dem Eisen hämmern, und zeigt Damast. Berthier erfand diese Verbindung, welche seit Kurzem bei Lüttich schon im Großen fabrizirt wird.

Ähnliche Produkte sind die Verbindungen des Stahls mit 1—3 Proz. Platin. Bréant stellte daraus schöne damaszirte Säbelklingen dar. Diese Legirungen lassen sich auf mannichfaltige Weise abändern, und einige davon nehmen eine so herrliche Politur an, daß Faraday und Stodart sie

Ungehämmerter Wootz	7,665
Roher Wootz von Bombay	7,670
desgl. in Kuchen von Bengalen	7,730
geschmolzener und geschmiedeter Wootz von Bengalen	7,787
gehämmertes Meteoreisen	7,965
Eisen mit 3 Proz. Nickel	7,804
„ „ 10 „ „	7,849
Stahl mit 10 Proz. Platin (Spiegel)	8,100
Stahl mit 10 Proz. Nickel (Spiegel)	7,684
Stahl mit 1 Proz. Gold geschmiedet	7,870
Stahl mit 2 Proz. Silber „	7,808
Stahl mit 1,5 Proz. Platin „	7,732
Stahl mit 1,5 Proz. Rhodium „	7,795
Stahl mit 3 Proz. Nickel „	7,450
Platin 1 Thl. und Eisen 1 Thl. ungehämmert . .	9,862
Platin 90 und Stahl 20	15,880

Eisensalze. (Sels de fer.)

1701. Die beiden einfachen Eisenoxyde sind Salzbasen und bilden Salze, welche mit sehr verschiedenen Eigenschaften begabt sind. Sie zeichnen sich alle durch einen süßlich-zusammenziehenden Geschmack aus. Gelbes Cyaneisenkalium fället dieselben entweder blau (Eisenoxyd) oder weiß (Eisenoxydul) und im letztern Falle färbt sich der Niederschlag an der Luft allmählig blau. Schwefelwasserstoff fället die Eisensalze nicht, aber schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen.

Es scheinen die beiden Eisenoxyde leicht Doppelsalze bilden zu können, welche häufig in Verbindungen vorhanden sind, die in der Natur vorkommen. Das Eisenoxydul ist eine sehr kräftige, das Eisenoxyd dagegen nur eine schwache Basis.

1702. Eisenoxydulsalze. Die Oxydulsalze reagiren stets sauer; sie sind bläulich grün gefärbt und werden nach und nach smaragdgrün, wenn sie sauer sind. Die meisten dieser Salze sind im Wasser löslich, und wenn dieß nicht der Fall ist, so lösen sie sich wenigstens leicht in Salzsäure auf. Die wäßrigen Auflösungen derselben absorbiren das Stickstoffoxydgas sehr begierig und färben sich dann dunkelbraun oder schwarz. Durch Gallustinktur werden sie nicht verändert, wenn die

Luft davon ausgeschlossen wird. Das gelbe Cyaneisenkalium fället sie weiß, der Niederschlag wird aber an der Luft blau; dagegen erzeugt das rothe Cyaneisenkalium sogleich einen dunkelblauen Niederschlag. Die Auflösung der Oxydulsalze trübt sich an der Luft und setzt einen ochergelben Niederschlag von basischen Eisenoxydsalzen ab. Die darüberstehende Flüssigkeit ist gelblich grün und enthält nun ein Doppelsalz von Eisenoxydul- und Oxyd, welche nunmehr der Einwirkung der Luft besser als das einfache Oxydulsalz widersteht.

Zu den charakteristischen Eigenschaften der Oxydulsalze gehören noch folgende: Ätzkali und Natron geben damit einen schmutzig weißen Niederschlag von Oxydulhydrat, der an der Luft zuerst schmutzig grün und nachher gelb wird, indem er allmählig in Oxydhydrat übergeht. Auf gleiche Weise reagirt das Ammoniak, zersetzt aber diese Salze nur theilweise, indem Oxydul noch als Doppelsalz oder mit Ammoniak verbunden in der Auflösung bleibt. Durch kohlensaure Alkalien werden die Oxydulsalze als kohlensaures Eisenoxydul gefällt. Letzteres verändert sich an der Luft auf gleiche Weise wie das Eisenoxydulhydrat, und verliert, in Eisenoxyd übergehend, seine Kohlensäure. Das phosphorsaure Natron fällt das Oxydul weiß.

Chlor und Brom wandeln die Oxydulsalze in Oxydsalze um, indem das Wasser zersetzt wird. Salpetersäure und andere, leicht Sauerstoff abgebende Säuren wirken auf die

sondern nur die Auflösung dunkler färbt. Schwefelcyankalium färbt dieselben blutroth. Bernsteinsaures und benzoesaures Ammoniak fällen diese Salze und zwar als bräunlichgelbes bernsteinsaures oder benzoesaures Eisenoxyd. Die Galläpfeltinctur färbt die Eisenoxydsalze dunkel blauschwarz.

Die Auflösungen neutraler Oxydsalze sind rothbraun, werden aber durch einen Säureüberschuß hellgelb. Durch die Alkalien werden sie vollkommen zersetzt, indem ein röthlichgelbes Hydrat niederfällt. Die Neutralsalze zersetzen sich schon, wenn sie als verdünnte Auflösungen gekocht werden; es fällt dann ein Salz mit überschüssiger Basis nieder, während die Flüssigkeit viel Säureüberschuß enthält.

Auch durch kohlensaures Kali, Natron und Ammoniak werden diese Salze vollkommen zersetzt, indem Eisenoxydhydrat niederfällt und kohlensaures Gas fortgeht. Durch Schwefelwasserstoffgas werden sie in Oxydulsalze verwandelt, indem Schwefel niederfällt. Das Zinnchlorür wirkt auf gleiche Weise darauf ein, wird aber selbst in Chlorid umgeändert. Die Eisenoxydsalze bilden gerne Doppelsalze.

Schwefelsaure Eisensalze. (Sulfates de fer.)

Man kennt jetzt ein neutrales schwefelsaures Eisenoxydul, und ein neutrales nebst mehreren basischen Oxydsalzen.

1704. Schwefelsaures Eisenoxydul. (Sulfate de protoxide de fer.) Es ist gewöhnlich unter dem Namen grüner Vitriol, Eisenvitriol, Kupferwasser bekannt. Sehr leicht und einfach läßt es sich bereiten, wenn man überschüssiges Eisen mit verdünnter und erwärmter Schwefelsäure zusammenbringt. *) Die Auflösung krystallisirt beim Erkalten. 100 Thl. Eisen erfordern zur Auflösung 65 Thl. Schwefelsäure von 66°; Vitalis empfiehlt, nur 50—160 Thl. Säure anzuwenden und diese mit dem 3fachen Gewichte Wassers zu verdünnen. Unter gewissen Um-

*) Die Auflösung ist anfänglich bläulich grün, wird aber durch die Einwirkung der Luft dunkler grün. Der so bereitete Eisenvitriol eignet sich vorzüglich für die Indigdruckfarbe der Faïencekäpe und zur Anstellung einer guten kalten Küpe. (S. Bancroft's klassisches Werk über Färbekunst aus dem Englischen von Dingler und v. Kurrer. Nürnberg 1817). A. u. E.

ständen kann diese Bereitungsart vortheilhaft seyn, man würde dann die schwache Schwefelsäure, wie aus den Bleikammern kommt, am besten dazu anw können. Das erhaltene Salz krystallisirt in schiefen un schobenen Säulen von blaßblauer Farbe; in trockner zerfällt es anfangs zu einem weißen Pulver, später wird dieses gelblich, indem es Sauerstoff absorbirt und wandelt sich in basisches Oxydsalz. Erhitzt schmelzt seinem Krystallwasser und wird, dieses allmählig verlie weißes pulveriges wasserfreies Salz. Dieses löst sic langsam wieder im Wasser auf, erhält aber nach und seine ursprünglichen Eigenschaften wieder. Mit konze ter Schwefelsäure in Berührung gebracht, wird das kr lisirte Salz sogleich weiß, indem es ebenfalls sein Kry sationswasser verliert; auch der Alkohol wirkt auf g Weise darauf ein, indem er aus konzentrirten Auflösi das Salz als schmutzig weißes Pulver fället, weil es u lich darin ist. Das wasserfreie Salz besteht aus 1 At. E oxydul = 439,21 und 1 At. Schwefelsäure = 501,16; stallisirt enthält es noch 12 At. Wasser und in 100 Thl. dann 27,13 E., 31,01 S. und 41,86 W. vorhanden.

Das krystallisirte Salz enthält fast immer etwas Wasser. Berzelius fand 45 und Mitscherlich 44 darin. Wahrscheinlich rührt dieser Unterschied von m

mperatur	10°	15°	25°	33°	46°	60°	84°	90°	100°
envitriol	60	96	114	151	227	263	270	370 (?)	333

Das spezifische Gewicht des krystallisirten Salzes ist , des wasserfreien aber 2,64. Die Auflösungen desselben orbiren gleich allen Eisenoxydulsalzen viel Stickstofforyd; bei sie dunkelbraun werden, wenn man nämlich bei gewöhnlicher Temperatur operirt. Wird diese Stickstofforyd haltende Auflösung der Luft ausgesetzt, so bildet sich Salpetersäure. Man wollte dieselbe früher zur Analyse der atmosphärischen Luft benützen, allein sie gewährt nur ein unsicheres Resultat, weil während des Schüttelns damit, immer das Stickstoff sich entbindet und die schon vorhandene Menge desselben vermehrt.

Davy fand, daß eine Auflösung des Eisenvitriols von spec Gew. 0,068 ihres Stickstofforyd absorbirt; durch Kochen können davon wieder $\frac{3}{4}$ ausgetrieben werden, während das noch übrige Viertel mit etwas Wasser zugleich zersetzt wird, wodurch sich dann Ammoniak nebst unlöslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd bildet.

Die Schwefelsäure bildet mit dem Eisenoxydul nicht nicht basische und saure Salze, denn fügt man konzentrirte Schwefelsäure zu einer gesättigten Vitriolauflösung, so erhält man als Niederschlag ein wasserfreies neutrales Salz; durch Ätzkali wird dagegen aus derselben Auflösung das Oxydulhydrat gefällt, und nur wenn man von dieser Basis eine zur vollständigen Sättigung der Säuren unzureichende Menge zugiebt, entsteht ein basisches Salz.

1705. Man gewinnt den Eisenvitriol im Großen aus dem Schwefelkies, oder aus schwefelkieshaltiger erdiger Braunkohle. *) Gewöhnlich verbindet man die Bereitung des Eisenvitriols mit der Alaunfabrikation. Das Fossil wird in viereckige

*) Auch Magnetkies, Wasserkies oder Strahlkies wird dazu verwendet. Da diese Kiese zum Theil nicht von selbst an der Luft verwittern, theils aber auch wegen reichen Schwefelgehalt saure Salze bilden würden, so röstet man sie vorher, um den Schwefelüberschuß abzutreiben und sie zum Verwittern geneigter zu machen. Geschieht das Abtreiben in verschlossenen Räumen z. B. in irdenen Röhren, so gewinnt man hierbei Schwefel als Nebenprodukt (120); oft aber werden die Kiese nur in Haufen an der Luft geröstet, wobei dann Schwefel als schweflichte Säure fortgeht, während eine niedri-

Haufen auf luftige Bühnen aufgeschichtet, deren Grundfläche gegen den Horizont geneigt und mit Thon ausgeschlagen oder gebretert sind. Das Regenwasser oder das absichtlich darauf gegossene senkt sich in denselben und fließt durch kleine hölzerne Rinnen in die Laugenbehälter.

Mindestens sechs Monate sind erforderlich ehe die Kiese verwittern. Anfangs begießt man die Masse alle acht Tage, zuletzt aber nur alle vierzehen Tage, und zwar immer mit dem nämlichen Wasser, so lange dieses nicht 20—25° stark hat. Hat die Lauge diese Stärke erreicht, so wird sie zum Abdampfen aufbewahrt und der Haufen wieder mit frischem Wasser begossen. Sehr vortheilhaft ist das öftere Umstechen der verwitternden Masse; man nimmt diese Arbeit gewöhnlich alle Monate einmal vor, wodurch dann die innern Theile wieder aufs Neue mit der Luft in Berührung kommen.

Nach sechs Monaten schafft man die verwitterte Masse in Kästen oder Gruben zum Auslaugen und behandelt sie hierin wie die Salpetererde, d. h. man gießt anfangs Lauge von 15°, dann von 8° und endlich reines Wasser darüber.

Die ausgelaugte Masse wird wieder auf die Bühne geworfen, wie zuvor behandelt und nach 4—6 Monaten wiederum ausgelaugt. Oft wird sie zum drittenmal noch benützt und wieder auf die Haufen gegeben. Giebt dieselbe keinen Eisenvitriol mehr her, so wird sie geröstet und als Alaun benützt.

[illegible] abgedampft werden, indem sich sonst wasserfreier Vitriol [illegible] den Boden absetzen würde. Sollte die Lauge zu sauer [illegible], so wirft man altes Eisen während des Siedens in die [illegible].

Nach vollendeter Konzentration läßt man die Lauge in [illegible] Behälter laufen und daselbst 12 Stunden lang ruhig [illegible]; hierauf wird sie dann in die Wachskästen (Krystallisirgefäße) gegossen. Die rückständige Mutterlauge enthält gewöhnlich schwefelsaure Thonerde und wird durch Zufügung von schwefelsaurem Kali in Alaun verwandelt. *)

---

*) Man unterscheidet auf deutschen Vitriolhütten den Roh- oder Läuter-Sud und Gaarsud. Der erstere bezweckt eine Konzentration der schwachen Rohlauge, die gewöhnlich nur 7—8 Prozent Vitriol enthält, dadurch aber bis auf 20 Proz. gebracht wird. Man kann die Rohlauge auch durch Dornengradirung verstärken, wie dieß z. B. in Falun geschieht. Während des Rohsudes oxydirt sich ein Theil des Eisenoxyduls höher und bildet basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches die Lauge trübt. Da sich andererseits zugleich auch ein saures Salz erzeugt, so sucht man dieses durch Zugeben von metallischem Eisen wieder in neutrales Oxydulsalz zu verwandeln. Würde man im Großen zweckmäßige Vorrichtungen anwenden können, um beim Abdampfen die Luft von der Lauge ganz entfernt zu halten, so wäre die Bildung eines basischen Oxydsalzes nicht möglich, und man hätte dann nicht nöthig Eisen zuzusetzen, wenn anders die Rohlage bloß neutrales Oxydulsalz enthalt, was aber häufig nicht der Fall ist, da sie Säureüberschuß hat.

Nach vollendetem Rohsud laßt man die heiße Lauge in Sümpfe hinablaufen, woselbst sie ruhig stehen und den gelben Schmand oder Schwand absetzen der nebst basischem Eisenoxydsalz auch viel Gyps enthält. Dieser Schlamm wird getrocknet, kalzinirt und geschlämmt und kommt dann als feines Englischroth in den Handel. Die klare, einmal gesottene Lauge aber wird nun aus den Sümpfen in die Pfannen gepumpt und durch den Gaarsud krystallisationsfahig gemacht. Die bei der ersten Krystallisation erhaltene Mutterlauge wird noch nicht auf Alaun verarbeitet, sondern noch auf Vitriol benützt, denn erst durch wiederhohlte Konzentration beim Gaarsude werden sie fett genug, d. h. so reich an schwefelsaurer Thonerde, daß sie zur Alaunfabrikation vortheilhaft verwendet werden können. Herr Püttner auf der goldnen Adlerhütte (Fichtelgebirge) beobachtete die merkwürdige Thatsache, daß aus diesen Mutterlaugen bei hohen Kältegraden die schwefelsaure Thonerde in wasserhellen klaren Rhomboedern herauskrystallisirt, welche sich aber in wärmerer Temperatur nicht konserviren, sondern durch Verlust ihres Krystallwassers verwittern und eine trübe Masse bilden. Unsern analytischen Untersuchungen zufolge sind diese Krystalle reine schwefelsaure Thonerde mit einem bedeutenden Wassergehalt.

Enthalten die angewendeten Kiese Kupfer, so sind auch Laugen kupferhaltig; diese werden durch hineingeworfenes Eisen davon gereinigt, indem dieses das Kupfer niederschlägt, welches dann als Cämentkupfer in den Handel kommt.

Der käufliche Eisenvitriol ist nicht rein, sondern enthält gewöhnlich Kupfer, Zink, Mangan, Thonerde, Magnesia oder Kalk. Er ist schwierig von solchen Salzen

---

Auf dem Vitriol und Alaunwerk zu Hurlet bei Paisley in Schottland wird die auf bekannte Weise aus Kohlenschiefer erhaltene Lauge auf Vitriol und Alaun benützt und in einem besondern Ofen versotten. Das Abdampfen geschieht hier, indem die durch den Rost mit der Flamme entweichende noch unzersetzte heiße Luft (auch bei den bestkonstruirten Heizapparaten größtentheils von der zum Brennen herbeigeführten Luft 1/3 bis die Hälfte unzersetzt in die Esse) über die abzudampfende Flüssigkeit hinweggeleitet wird. Die Flüssigkeit muß man im Ofen während der Arbeit immer auf der konstanten Temperatur von 85—85° zu erhalten suchen, denn dann findet eine rasche Verdampfung und eine bedeutende Ersparniß an Brennstoff Statt, vorausgesetzt daß die Rostgröße, die Fuchsöffnung, Heerdlänge und der Durchmesser, so wie die Höhe der Esse im richtigen Verhältniß zu einander stehen.

Fig. 1 u. 2 Tafel 38 a zeigt den Längen- und Querdurchschnitt eines solchen Ofens.

Innerlich ist der Ofen mit Sandsteinen, welche mit wasserhaltigem Cäment gesetzt sind, eingefaßt. Das Sandsteinfutter ist sowohl auf dem Boden, als auf den Seiten mit einer Thonschicht h von 9" Stärke ausgeschlagen, welche vorher, ehe das Futter gesetzt wird, tüchtig zusammengestampft werden muß. Der äußere Mantel des Ofens, so wie der übrige Grund für die Sohle, sind aus gewöhnlichem Mauerziegeln aufgeführt.

Mitgen, welche mit ihm zugleich krystallisiren. Einem noch nicht genau untersuchten Doppelsalz von Eisenoxydul und Oxyd muß seine grüne Farbe zugeschrieben werden. Man hat im Handel gewöhnlich zwei Vitriolsorten; die eine ist grasgrün in großen Krystallen und überzieht sich leicht mit Eisenocher; die zweite Sorte ist hellgrün und gewöhnlich mit verwittertem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd überzogen. Der erste enthält Oxydul und Oxyd zugleich, der letzte dagegen ist einfaches Oxydulsalz, welches sich aber auch an der Luft zum Theil höher oxydirt und dann ein Doppelsalz bildet. Der dunkelfarbigere ist gewöhnlich minder sauer als der hellere. Um letztern dunkler zu bekommen, begießt man ihn zuweilen mit einer Kochsalzauflösung oder mit einem Farbstoffaufguß; durch diese Mittel verändert er zwar die Farbe, allein der Säureüberschuß wird dadurch nicht weggeschafft.

1706. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd. (Sulfate neutre de peroxide de fer.) Um dieses Salz zu bereiten, mischt man den grünen Vitriol mit so viel Schwefelsäure als schon darin enthalten ist, löst ihn in Wasser auf, erhitzt bis zum Sieden und fügt dann nach und nach kleine Mengen Salpetersäure hinzu, wobei sich Stickstoffoxyd entbindet und die Flüssigkeit dunkelbraun wird. Man kann sich dieses Salz auch bereiten, wenn man Eisenoxyd in konzentrirter Schwefelsäure auflöst und den Überschuß der letztern durch starkes Erhitzen zuletzt verjagt. Diese Verbindung ist im Wasser leicht löslich, färbt es roth und hinterläßt beim Abdampfen eine zerfließliche hellgelbe Salzmasse. Auch im Alkohol ist das Salz löslich und wird durch Schwefelwasserstoff in ein saures Oxydulsalz verwandelt, indem sich zugleich Schwefel absetzt. *)

Saures schwefelsaures Eisenoxyd. (Sulfate acide de peroxide de fer.) Man stellt es leicht durch Verreiben von 4 Thl. Neutralsalz mit 1 Thl. konzentrirter Schwefelsäure dar; das Salz fällt als weißes Pulver nieder und

*) Die Bereitung dieses Salzes wird am besten in gußeisernen Kesseln vorgenommen. Angewendet wird es bei der Berlinerblaufabrikation. A. u. E.

krystallisirt nach einiger Zeit in regelmäßig geformten farl losen Krystallen, wenn anders die angewandte Säure hi reichend mit Wasser verdünnt war.

Basisch schwefelsaures Eisenoxyd. Man kem mehrere basische Salze dieser Art. Eines derselben wird i der Porzellan- und Glasmalerei angewendet. Man erhä es, indem man eine Auflösung des neutralen Eisenoxydsalze mit soviel Ätzalkali fällt, daß das Salz nicht vollkomme zersetzt wird. Dasselbe erzeugt sich auch, wenn man ei Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxydul de Luft aussetzt. Es fällt dann als gelbes Pulver nieder, we ches im Feuer leicht zersetzbar ist und anfänglich sein Wa ser, zuletzt aber seine Säure verliert. Dasselbe Salz erhä man auch durch Erhitzen des Eisenvitriols, der, nachdem sein Krystallwasser verloren hat, sich in basisches Salz ve wandelt. Endlich erzeugt sich dieselbe Verbindung durch d freiwillige Zersetzung einer wäßrigen Auflösung des basische Eisenalauns. In allen diesen Fällen wird drittelschwefe saures Eisenoxyd gebildet, welches aus 1 At. Schwefelsäu = 501, 1 At. Eisenoxyd = 978 und 6 At. Wasser = 33 besteht oder in 100 Thl. 27,8 S., 53,5 E. und 18,7 W enthält.

Soubeiran untersuchte in der neusten Zeit das Ve halten der kohlensauren Alkalien gegen das neutrale schw

Fügt man endlich zu einer ziemlich verdünnten Auflösung des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes kohlensauren oder gelöschten ätzenden Kalk bis ein bleibender Niederschlag sich zeigt, so enthält die Flüssigkeit ein anderes basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, welches aus 2 At. Schwefelsäure = 50,65 und 1 At. Eisenoxyd = 49,35 besteht. Es zersetzt sich dasselbe aber schnell, indem ein mehr basisches Salz niederfällt und Neutralsalz aufs Neue in der Auflösung bleibt.

Eisenalaun. (Alun de fer.)

1707. Der Eisenalaun ist ein Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxyd und einem Alkali, welches mit dem gewöhnlichen Alaun isomorph ist. Der Kalieisenalaun besteht aus

1 At. Kali . . .	587	9,1
1 At. Eisenoxyd .	978	15,2
4 At. Schwefelsäure	2004	32,2
48 At. Wasser . .	2688	43,5
	6257	100,0

Dieser ist im Wasser sehr, im Alkohol aber gar nicht auflöslich. Er krystallisirt in durchsichtigen röthlich gelben Octaedern. Er bildet sich zuweilen bei Analysen eisenhaltiger Stoffe, welche mit Kali gefällt werden; in Zukunft aber dürfte er vielleicht in der Färberei als ein äußerst nützliches Beitzmittel angewendet werden.

Basischer Alaun. Fügt man zu einer Kalieisenalaunauflösung so viel Kali, daß sich ein bleibender Niederschlag erzeugt, so wird die Flüssigkeit ganz dunkel und liefert bei freiwilliger Verdunstung durchscheinende, gelblich braune regulärsechsseitige Säulen, welche aus 1 At. = 20,2 Eisenoxyd, 1 At. = 24,3 Kali, 3 At. = 41,4 Schwefelsäure und 6 At. = 14,1 Wasser bestehen. Das Wasser zersetzt dieselben, indem sich drittel schwefelsaures Eisenoxyd niederschlägt, während gewöhnlicher Eisenalaun aufgelöst bleibt. Diese Krystalle lösen sich dagegen in einer konzentrirten Auflösung von neutralem Eisenalaun unverändert auf.

Versetzt man Ammoniakeisenalaun mit Ammoniak bis ein bleibender Niederschlag in der Auflösung entsteht, so er-

hält man eine dunkle Flüssigkeit, welche durch freiwilliges Verdunsten Krystalle liefert, die bestehen aus

Eisenoxyd	23,75 = 1 At.	
Ammoniak . . .	10,30 = 2 At.	oder 8 Vol.
Schwefelsäure . .	49,20 = 4 At.	
Wasser	16,75 = 6 At.	
	100,0	

Feder-laun oder Federsalz. (Alun de plume.)

1708. Mit diesem Namen belegt man seit langer Zeit schon ein faseriges seideglänzendes weißes Mineral. Die Fasern desselben sind haarförmig, gerade oder gebogen, lang und biegsam. Es schmeckt sehr styptisch und die geringste Hitze vermag es schon zu schmelzen; dadurch verliert es anfangs sein Wasser, zuletzt aber bei fortgesetzter Erhitzung geht selbst die Schwefelsäure als schweflichte Säure und Sauerstoffgas fort, und es bleibt ein rother Rückstand bestehend aus Eisenoxyd und Thonerde. Das Salz enthält:

	Stöchiometrisch berechnet.	Nach Klaproths Analyse.	Nach Berthiers Analyse.
1 At. Thonerde . .	11,2 . . .	15,25 . . .	8,8
1 At. Eisenoxydul . .	7,7 . . .	7,50 . . .	12,0
4 At. Schwefelsäure .	35,2 }		34,4
4 At. Wasser . . .	45,9 } . .	77,25 . . .	44,0
	100,0	100,00	99,2

Die Ergebnisse beider Analysen differiren, obgleich sie

bräunlich im konzentrirten Zustand und wird durch Alkohol gefällt.

Unterschweflichtsaures Eisenoxydul. (Hyposulfite de protoxide de fer.)

1710. Dieses Salz wird durch Auflösen des metallischen Eisens in liquider schweflichter Säure bereitet. Die Auflösung geht ohne Gasentbindung vor sich und die erhaltene Flüssigkeit ist anfänglich braun, wird aber später grün. Sie kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern liefert beim Abdampfen nur eine schmutzig weiße gummiähnliche Masse. Der Luft ausgesetzt verwandelt sie sich in rothen Eisenocher und krystallisirbaren Eisenvitriol. Durch längere Berührung mit der Luft geht das Salz endlich in schwefelsaures Eisenoxyd über. Die Säuren entbinden aus dem unterschweflichten Salze schweflichte Säure, während zugleich Schwefel niederfällt.

Selenichtsaures Eisenoxydul. (Sélénite de protoxide de fer.)

1711. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem auflöslichen Eisenoxydulsalz und aus selenichtsaurem Alkali: das Salz ist ein weißer Niederschlag. An der Luft verändert es seine Farbe und wird anfangs grau und endlich gelb. Gießt man Salzsäure auf frisch gefälltes selenichtsaures Eisen, so wird es zersetzt und es scheidet sich Selen daraus ab.

Es existirt auch ein doppelt-selenichtsaures Eisenoxydul, welches ebenfalls durch doppelte Wahlanziehung dargestellt werden kann; man erhält es aber auch, wenn man das einfache Salz in selenichter Säure auflöst.

Selenichtsaures Eisenoxyd. (Sélénite de peroxide de fer.)

1712. Es läßt sich durch doppelte Wahlverwandtschaft darstellen, und erscheint als ein weißes, beim Trocknen gelblich werdendes Pulver Erhitzt verliert es seinen Was-

sergehält und wird roth, zuletzt aber zersetzt es sich ganz und die Säure geht weg.

Löst man metallisches Eisen in einem kochenden Gemisch von selenichter Säure und Königswasser auf, in welchem aber die Salpetersäure noch nicht gänzlich zersetzt seyn darf, so setzen sich beim Erkalten an den Gefaßwänden pistaziengrüne blättrige Salzkrystalle ab, welche ein doppelselenichtsaures Eisenoxyd zu seyn scheinen. Dieses Salz löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Salzsäure auf; erhitzt man es stark, so verliert es sein Wasser und wird anfangs schwarz, zuletzt aber beim Erkalten roth. In noch höherer Temperatur verliert es endlich seine Säure und hinterläßt reines Eisenoxyd.

Digerirt man diese selenichtsauren Salze mit Ammoniak, so bildet sich selenichtsaures Ammoniak und ein rothes basisch-selenichtsaures Eisensalz. Auch dieses zersetzt sich im Feuer und hinterläßt rothes Oxyd.

Salpetersaures Eisen. (Nitrates de fer.)

1713. Die salpetersauren Eisensalze werden gewöhnlich durch Auflösen des Eisens in verdünnter kalter Salpetersäure bereitet; die erhaltene Auflösung ist anfangs schmutzig braun, weil das erzeugte Salz, ähnlich dem schwefelsauren das Stickstoffoxyd absorbirt. Diese Auflösung zersetzt sich aber allmählig von selbst und setzt ein basisches Oxydsalz ab.

bereiten, sowie auch durch Auflösen des wasserhaltigen Schwefeleisens in verdünnter Salpetersäure. Es entbindet sich hierbei Schwefelwasserstoff und man erhält eine hellgrüne Auflösung. Es ist dieses Salz nicht sehr beständig, denn durch die geringste Temperaturerhöhung verwandelt es sich in ein basisches Oxydsalz. *)

Wird das salpetersaure Eisenoxyd abgedampft, so erhält man eine rothbraune Salzmasse, die im Wasser oder Alkohol sehr auflöslich ist und leicht an der Luft zerfließt. Stark erhitzt verwandelt sie sich in basisches Salz und auch dieses wird durchs Feuer zuletzt zerstört, indem nur Eisenoxyd zurückbleibt. Vauquelin stellte dieses Salz in vierseitigen farblosen Säulen krystallisirt dar; diese Krystalle sind sehr zerfließlich und verwandeln sich an der Luft in eine braunrothe Flüssigkeit. Will man basisches salpetersaures Oxyd bereiten, so fällt man das Neutralsalz unvollständig durch ein Alkali, oder läßt eine ziemlich verdünnte Auflösung desselben kochen; es läßt sich auch darstellen, indem man das Neutralsalz mit Eisen digerirt. Dieses basische Salz ist gallertartig, zum Theil in Wasser auflöslich, und läßt sich deshalb nicht auf einem Filter auswaschen, weil sich zugleich auch eine rothe Flüssigkeit bildet, die außerordentlich langsam filtrirt. Es existirt noch ein anderes basisches Salz, welches aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Fället man eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd durch überschüssiges kohlensaures Kali, so löst sich der Niederschlag wieder auf und man erhält eine blutrothe Flüssigkeit: Stahls alkalinische Eisentinctur.

---

*) Dingler und Vauquelin haben das salpetersaure Eisenoxydul zuerst in krystallinischer Form darstellen gelehrt. Als Handelsprodukt wurde dieses Eisensalz von Dingler in großen Massen bereitet und an Seidenfärber und Kattundrucker abgesetzt. Man trägt metallisches Eisen in möglichst kleinen Mengen, höchstens ein Quentchen auf einmal in ein Quantum von mehreren Pfunden reiner Salpetersäure, welche sich an einem kühlen Orte befindet. Neues Zusetzen von Eisen darf nur alle 12—24 Stunden einmal geschehen, und so erhält man dann ein neutrales salpetersaures Eisenoxydul, welches im Winter oft schon während der Arbeit zur Hälfte herauskrystallisirt. (Bancroft's Färbekunst Bd. 1. S. 440.) A. u. E.

Phosphorsaures Eisenoxydul. (Phosphate de protoxide de fer.)

1714. Das phosphorsaure Oxydul ist im Wasser unauflöslich, dagegen löst es sich leicht in konzentrirten Säuren auf; verdünnt man aber diese Auflösungen stark mit Wasser, so fällt es wieder nach einiger Zeit nieder. Die Alkalien fällen, selbst im Überschusse angewendet, aus diesen sauren Auflösungen sogleich wieder das phosphorsaure Eisen, entweder unverändert oder als graulichgrünes basisches Salz. Das Neutralsalz wird durch doppelte Wahlverwandtschaft aus schwefelsaurem Eisenoxydul und einem neutralen phosphorsauren Alkali bereitet. Der erhaltene Niederschlag ist weiß, wird aber an der Luft dunkelblau, indem sich das Salz zum Theil in phosphorsaures Eisenoxyd verwandelt, welches basischer Natur ist.

Man findet das blaue phosphorsaure Eisensalz häufig in der Natur. *) Das Oxydulsalz schmilzt leicht vor dem Löthrohr und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische Masse.

Nachfolgende Analysen sind mit krystallinischen natürlichen phosphorsauren Eisensalzen angestellt worden.

	Von St. Agnes in Cornwallis (1)	Von Anglar (2) (Haute-Vienne)	Von Bodenmais (3)
Eisenoxydul	41,23	56,0	41

Folgende Analysen sind von erdigem Eisenblau:

	Von Allegras (2) (Haute-Loire	Von Ile de France (4)	Von Eckartsberga (5)	Von Hillentrup (6)
Eisenoxydul	43,0	41,25	47,5	43,7
Manganoxydul	0,3	0,00	0,0	0,0
Phosphorsäure	23,1	19,25	82,0	30,0
Wasser	32,4	31,25	20,0	25,0
Thonerde	0,6	5,00	0,0	0,7
Kieselerde	0,0	1,00	0,0	0,3
	99,4	97,75	99,5	100,0

Obgleich sich mehrere dieser Analysen durch stöchiometrische Formeln darstellen lassen, so muß man dabei doch auch Rücksicht nehmen auf die gewöhnliche Phosphorsäure und die Pyrophosphorsäure, sowie auf Eisenoxydul und Eisenoxyd, wenn dieselben auf Genauigkeit Anspruch haben sollen. Man analysirt diese Mineralien gewöhnlich so, daß man sie zuerst in Königswasser auflöst, den Säureüberschuß durch Ammoniak sättigt und die Flüssigkeit mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak fället. Das Eisen und Mangan verwandeln sich in unauflösliches Schwefelmetall und die Phosphorsäure bleibt nun aufgelöst. Sie kann durch ein Bleisalz als phosphorsaures Blei gefällt und quantitativ durch Rechnung daraus bestimmt werden. Die gefällten Schwefelmetalle werden in Königswasser wieder aufgelöst und dann auf gewöhnliche Weise geschieden. Um den Wassergehalt zu bestimmen, erhitzt man das Mineral tüchtig und sammelt das sich entbindende Wasser nebst dem zugleich sich durch die Einwirkung des Eisenoxyduls erzeugenden Wasserstoffgase.

Phosphorsaures Eisenoxydul und Manganoxydul. (Phosphates de protoxide de fer et de manganèse.)

1715. Da das Manganoxydul und Eisenoxydul isomorph sind, so können mannigfaltige Abänderungen dieses Doppelsalzes vorkommen. Man findet in der Natur mehrere, von welchen Berthier eine analysirte:

*) (1) Stromeyer (2) Berthier (3) Vogel (4) Laugier (5) Klaproth (6) Brandes.

Eisenoxydul	31,9 =	7,22	Sauerstoff.
Manganoxydul	32,6 =	7,04	
Phosphorsäure	32,8 =	16,64	
phosphorsaurer Kalk . . .	3,2		
	100.5		

1716. **Huraulit.** Alluau gab diesen Namen einem andern aus phosphorsaurem Eisen und Mangan bestehenden Mineral, welches in kleinen gangartigen Trümmern im Granit von Limoges vorkommt. Es hat eine schiefe geschobene Säule zur Grundform ähnlich dem Augit, deren einer Seitenwinkel 62° 30′ mißt. Die gefundenen Krystalle sind klein, röthlich gelb, durchsichtig und nicht sonderlich hart. Das spez. Gew. ist 2,27. Der Huraulit ist leicht schmelzbar und enthält nach Dufrenoy:

Phosphorsäure	38,00 =	21,0	oder 8	Sauerstoff.
Eisenoxydul	11,10 =	2,5	„ 1	
Manganoxydul	32,85 =	7,2	„ 3	
Wasser	18,05 =	15,2	„ 6	
	100,0			

1717. **Hetepozit.** Auch dieses hierher zu stellende Mineral wurde von Alluau entdeckt. Es kommt in blättrigen Massen vor, welche sich leicht in der Richtung einer schiefen und geschobenen Säulen spalten lassen, deren einer Seitenkantenwinkel 100—101° mißt. Grünlich grau von Farbe, geht es an der Luft nach und nach in Violett über

ıosphorsaures Eisenoxyd. (Phosphate de peroxide de fer.)

1718. Man bereitet es durch Fällen einer Eisenoxyd-ıauflösung mittelst eines phosphorsauren Alkali's. Der ederschlag ist weiß, im Wasser unlöslich und ·erändert ı beim Trocknen nicht; rothgeglüht verliert er se.ı Wasser ı wird braun. In Säuren löst sich dieses Salz leicht f; vor dem Löthrohr schmilzt es zu einer grauen Perle; starker Hitze aber verwandelt es sich, wenn es mit einem Flußıtel behandelt wird, in Phosphoreisen. Die Gegenwart ıses Salzes in den Eisenminern sieht man sehr ungerne, ıil es sich im Hohofen leicht in Phosphoreisen verwandelt, ıd dieses mit dem Roheisen sich verbindet, welches beim ıischen dann ein kaltbrüchiges Eisen giebt.

Basisch phosphorsaures Eisenoxyd erhält man durch ıigeriren des neutralen Salzes mit Ätzkali; es stellt sich als ıı rothes eisenoxydähnliches Pulver dar, welches durch Ätzıli nicht weiter verändert werden kann.

ırsenikſaures Eisenoxydul. (Arséniate de protoxide de fer.)

1719. Es läßt sich dieses Salz durch doppelte Wahlanıehung darstellen und fällt dann aus der Flüssigkeit als ıeißes Pulver nieder, welches an der Luft schmutzig grün wird.

Man fand bei Graul in der Nähe von Schwarzenberg ıutrales arsenikſaures Eisenoxydul mit Krystallwasser. Es ıemmt in kleinen octaedrischen Krystallen vor und erhielt ıı Namen Skorodit. Erhitzt man es in verschlossenen ıestillirgefäßen, so sublimirt sich arsenichte Säure oder Arıik und es bleibt basisches arsenikſaures Eisenoxyd zurück. ıas Oxydulsalz ist in Ätzammoniak etwas auflöslich, und ıe Auflösung färbt sich an der Luft grün.

ırsenikſaures Eisenoxydul-Oxyd. (Arseniate de protoxide et de peroxide de fer.)

1720. Es ist ein ziemlich seltenes Mineral, welches ıeils derb, theils in Würfeln vorkommt. Man fand es zu-

erst in Korsika und später in Brasilien. Dieses Mineral Ähnlichkeit mit dem vorigen, ist aber anders gemischt, in es eine Verbindung von neutralem Oxydulsalz mit zwei 3 tel arsenikfaurem Eisenoxyd ist. Das Verhältniß zwi beiden Salzen ist veränderlich. In nachfolgenden Anal ist das Eisen zwar als Oxyd bestimmt, allein es existirt im hin viel Oxydul darin.

	Villarica (Brasilien.)	Sousa Provinz Bayahia.	
Arsenikfäure	50,8	45,8	
Eisenoxyd	34,8	31,7	
Bleioxyd	0,0	0,4	
Kupferoxyd	Spur	Spur	
Thonerde	0,6	2.6	
Phosphorsäure	—	—	
Kieselerde	—	5,0	
Wasser	15,6	15,5	
	101,7	101,1	

Arsenikfaures Eisenoxyd. (Arseniate d peroxide de fer.)

1721. Es ist ein weißes unauflösliches Pulver, ches durch Erhitzen 17,68 Proz. Wasser verliert und wird. Beim anfangenden Glühen zeigt sich plötzlich Lichtentwicklung und das Salz wird dann blasser und f sich nur gelb. Es ist in Säuren und Ätzammoniak lös

man ein mehr baſiſches Salz, aus welchem man durch etzte Behandlung mit größern Mengen Ätzkali keine ſäure weiter abſcheiden kann. Im äußern ſieht dieſes em durch ein Alkali gefällten Eiſenoxyd ähnlich. Er- mm es, ſo zeigt ſich dieſelbe lebhafte Feuerſcheinung, unter ähnlichen Umſtänden am Eiſenoxyd, Chrom- k. ſ. w. wahrgenommen wird.

1722. In der Natur kommt ein baſich-arſenikſaures als ſogenannter Eiſenſinter vor, welches durch Zer- des Arſenikkieſes entſteht, indem dieſer ſich in neu- arſenikſaures Eiſenoxydul und in Schwefelſäure ver- lt, in welcher erſteres anfangs aufgelöſt iſt, ſpäter ſich bei fortſchreitender Oxydation in zwei Drittel arſenik- Eiſenoxyd verwandelt, und ſich nun daraus abſetzt. Salz iſt folgendermaſſen zuſammengeſetzt:

	Strauener.	Langier.
Eiſenoxyd . . .	33,1 .	35
Manganoxyd .	0,6 .	0
Arſenikſäure . .	26,0 .	20
Schwefelſäure .	10,0 .	14
Waſſer	29,2 .	30
	98,9	99

1723. Alle arſenikſauren Eiſenſalze können nur mittelſt ſelwaſſerſtoffſauren Ammoniaks zerlegt werden. Man ieſelben in kochender Salzſäure auf, wobei gewöhnlich Kieſelerde oder Gangmaſſe zurückbleibt. Die Auflöſung neutraliſirt durch Ammoniak und nun mit ſchwefelwaſ- ſſaurem Ammoniak zerſetzt. Der erzeugte Niederſchlag filtrirt und mit Waſſer ausgeſüßt, dem man etwas hy- ionſaures Ammoniak zugeſetzt hat, um deſſen Oxydation rhüten. Die filtrirte Flüſſigkeit enthält nun Schwefel- ik, welches durch Salzſäure gefällt und nach dem Fil- und Ausſüßen durch Königswaſſer zerlegt wird. Der igs erhaltene Niederſchlag wird mit Salzſäure zuſam- ebracht, welche das Schwefeleiſen und die Thonerde ſt; zurück bleibt dagegen das Schwefelblei und Schwe- ſer, welches man zur nähern Beſtimmung mit Salpe- ure behandelt. Die Eiſenauflöſung wird durch Salpe-

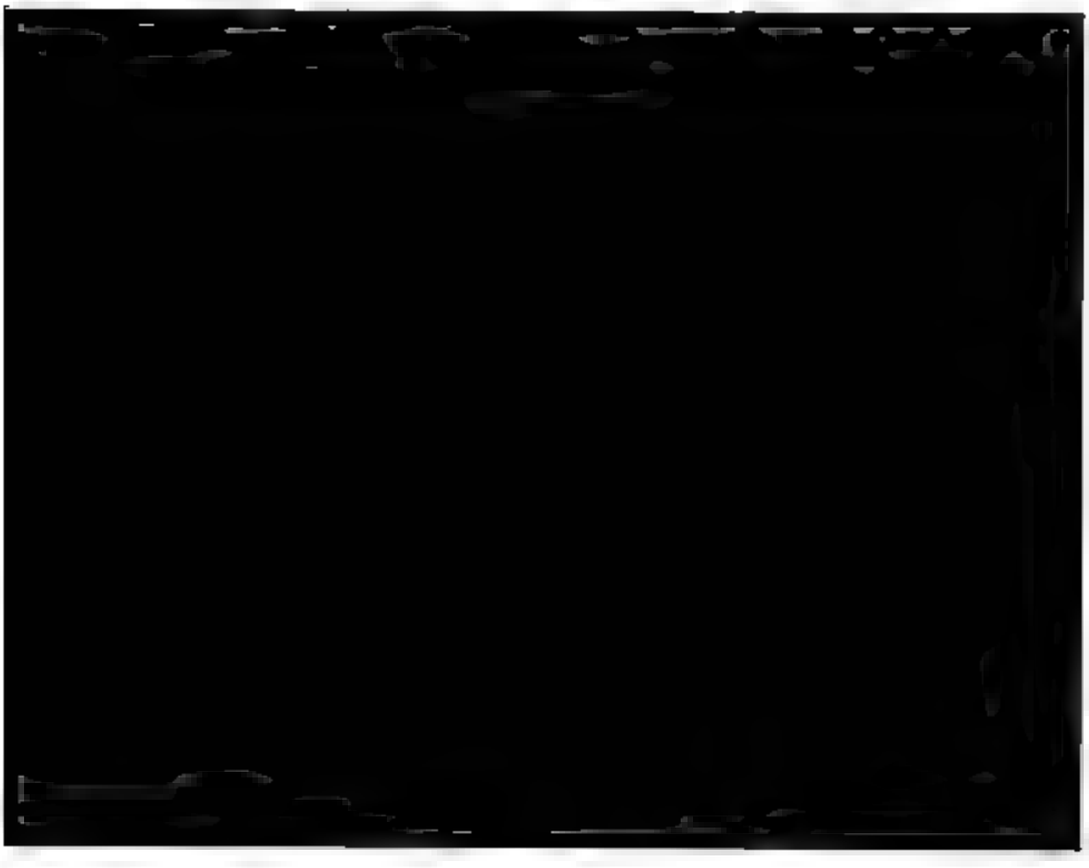
tersäure vollkommen oxydirt, dann durch Ammoniak ge
und der Niederschlag mit Ätzkali digerirt, um die Thon
vom Eisenoxyd zu trennen.

Borsaures Eisen. (Borate de fer.)

1724. Das borsaure Eisenoxyd ist ein gelbliches un
liches Pulver, das sich im Feuer braun färbt und zuletzt
einem gelbbraunen Glas schmilzt. Das borsaure Oxydul
unauflöslich; man stellt es leicht aus schwefelsaurem Eisen
dul und Borax dar. Durch's Aussüßen geht schon ziemlich
Borsäure weg, da überhaupt diese Säure eine schwa
Verwandtschaft zu den Eisenoxyden hat.

Kohlensaures Eisen. (Carbonates de fer.

1725. Die Kohlensäure verbindet sich mit dem Ei
oxydul und bildet ein unlösliches Salz, welches häufig
der Natur sich findet, so wie auch ein saures Salz, welc
in vielen Mineralquellen vorkommt. Dagegen geht d
Säure keine bleibende Verbindung mit dem Eisenoxyd
denn solche, welche sich oft auf Augenblicke erzeugen, n
den leicht schon durch Wasser zersetzt. Lange hat man de
Existenz ganz geläugnet, allein es scheint, daß kohlensa
Oxydsalze mit viel überschüssiger Basis sich wirklich bil
können.



bildet sich nämlich ein basisches Salz, welches sich aber nach und nach doch zersetzt und nur reines Oxydhydrat zurückläßt.

1727. Kohlensaures Eisenoxydul. (Carbonate de peroxide de fer.) Mit dem Eisenoxydul bildet die Kohlensäure eine ziemlich beständige Verbindung. Es ist dieselbe ein Neutralsalz, welches man häufig in der Natur findet und bergmännisch gewinnt. Im reinen Zustand besteht es aus 1 At. Eisenoxydul = 439,21 und 2 At. Kohlensäure = 275,53 oder in 100 Thl. aus 61,47 E. und 38,53 K.

Es hat ein ähnliches Rhomboeder wie der kohlensaure Kalk zur Grundform. Im reinen Wasser löst es sich nicht auf, dagegen im kohlensauren. Erhitzt man es in verschlossenen Gefäßen, so entbindet sich ein Gemenge von Kohlenoxydgas und Kohlensäure und es bleibt schwarzes Eisenoxyd zurück. In feuchter Luft verwandelt es sich in basisch kohlensaures Eisenoxyd, indem es Sauerstoff aus der Luft anzieht, und viel Kohlensäure abgiebt.

Das krystallisirte kohlensaure Eisenoxydul kommt meistens im Urgebirge vor. *) Gewöhnlich ist es mit kohlensaurer Magnesia, kohlensaurem Manganoxydul und Kalk gemengt, ohne daß seine Krystallform dadurch verändert würde, denn diese vier kohlensauren Salze sind isomorph. Es ist außerdem fast immer mit Quarz und Kalk mechanisch gemengt. Je nach der Beschaffenheit des beigemengten Minerals fügt man ein verschiedenes Flußmittel hinzu, und es ändern sich hiernach gewöhnlich die Behandlung im Großen. Enthält die Miner Magnesia in beträchtlicher Menge, so ist die Masse strengflüssig, vorzüglich wenn sie nicht manganhaltig ist, wodurch der Fluß immer befördert wird. Zuweilen kommt auch Zink im Spatheisenstein vor. Wir lassen hier einige Analysen folgen, welche einen Begriff von der Mischung dieses Minerals geben.

---

*) Es ist unter dem Namen Spatheisenstein (Eisenspath) bekannt; man bedient sich desselben vorzugsweise zur Gewinnung des Roheisens. A. u. E.

	Allevard.	Autun.	Siegen.	Hüttenberg.
Eisenoxydul	42,8	45,2	50,7	59,6
Eisenoxyd	—	0,6	7,6	1,9
Kalk	—	—	0,4	0,2
Magnesia	15,4	12,2	1,5	0,1
Kohlensäure	41,8	40,4	38,9	38,0
	100,0	98,4	99,1	99,8

Die Analyse ist leicht; man glüht das Mineral u lösst es in Säuren auf, woraus man die einzelnen Bestan theile nach und nach fället.

1728. Nicht selten hat der Spatheisenstein durch Luft schon eine Veränderung erlitten, indem er seine Kohl säure verloren und in eine mürbe schwarzbraune Eisenor masse verwandelt worden; in diesem Zustand ist er da viel leichtflüssiger. In der Dauphiné heißt er dann Wei eisenerz (mine douce). Aus nachfolgenden Analysen ersichtlich, daß er größtentheils aus gewöhnlichem Eisenor hydrat besteht.

	Steiermark.	Allevard.	Rubé.
Eisenoxyd	78,5	79,6	82,7
Manganoxyd	2,0	3,5	3,6
kohlensaurer Baryt	4,5	1,4	0,0
„ Kalk	5,0	0,0	1,2
Kieselerde	0,8	4,8	3,2
Wasser	9,2	10,7	9,3
	100,0	100,0	100,0

Der Spatheisenstein kommt immer in Gängen be

gen Bruch und kommt gewöhnlich in isolirten nierenförmigen Knollen und kleinen Trümmern im Kohlengebirge vor. n bedeutendes spezif. Gew. ist fast das einzige charakteristische Merkmal, wodurch man es von dem die Kohlen bedeckenden Schieferthon unterscheiden kann. Zuweilen geht in Thon oder Sandstein über, welcher kohlensaures Eisenoxydul enthält, weshalb auch der Eisengehalt sehr verschieden ist. Es giebt dergleichen Eisensteine, welche 30 Proz. en enthalten, allein bei einem Gehalt von 24 Proz. können sie noch mit Vortheil verschmolzen werden.

Das kohlensaure Eisen kommt zwar in allen Kohlenflötzen vor, allein nicht immer in solcher Menge, daß es ausgebeutet zu werden verdient. Das so reiche Kohlenflötz von Newcastle liefert z. B. nur sehr wenig von diesem Mineral, während das Steinkohlen führende Becken von Ludley, welches kaum eine Meile im Durchmesser hat, ehrzig Hohöfen mit Eisensteinen reichlich versieht.

Lange Zeit glaubte man dieses Eisenvorkommen in den Kohlenflötzen sey ein ausschließliches Eigenthum Englands und einiger Punkte Deutschlands, bis endlich Berthier und Gallois zeigten, daß auch die Kohlengruben in Frankreich diese kostbaren Niederlagen aufzuweisen hatten. *) Le Gallois fand bedeutende Massen dieses Minerals an mehreren Orten; Berthier untersuchte deren Gehalt und Lelière und Tournelle stellten im Großen erfolgreiche Versuche damit an.

Meistens enthalten die Kohlenflötze das Eisen als kohlensaures Oxydul, es findet sich aber auch als Eisenoxydhydrat darin. Das erstere ist gewöhnlich ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul, Manganoxydul, Magnesia und Kalk nebst Thon und Sand und immer auch etwas Bitumen der Kohle. Man fand darin zuweilen phosphorsaures Eisen, das die Bildung des kaltbrüchigen Eisens veranlaßt. Auch mit Schwefelkies ist es häufig gemengt, welcher aber schwer davon zu sondern ist. Die vier kohlensauren Salze sind innig mit einander verbunden, während der Thon und Sand nur

*) Annales des mines T. III. pag. 517 et T. IV. pag. 345.

mechanisch eingemengt sind und leicht darin erkannt we
Dieser gemengte Zustand giebt ihm ein eigenthümliches
sehen, wodurch es leicht von dem Eisenspath des Ur-
Übergangsgebirges sich unterscheiden läßt.

1730. Dieses thonige kohlensaure Eisen bildet oft
Gemengtheil des Kohlensandsteins, der dann schwerer
härter als der gewöhnliche ist. Sein spez. Gew. v.
zwischen 2,7 bis 3. Er besteht aus Quarz, kohlensa
Kalk, Eisen und Glimmer. Durch Glühen nimmt er
ziegelrothe Farbe an, die um so dunkler erscheint, je eise
tiger er ist. Schmelzt man diesen Sandstein in einen
Kohlen gefütterten Tiegel mit einem Drittel oder 2
kohlensauren Kalks, so erhält man an 8 bis 22 Proz.
eisen. Folgende Analysen wurden von Berthier mit
steinen aus den Kohlengruben von Rive-de-Gie
gestellt.

		Dichtigkeit = 2,08	dergl. = 3,75
	kohlensaures Eisenoxydul	49,2	21,9
	„ „ Mangan	2,4	0,4
	„ „ Kalk	3,7	13,3
	Wasser und Bitumen	11,5	9,2
Thon	Kieselerde	27,5	47,1
	Thonerde	6,2	6,3
		100,5	98,2

An Stellen, wo der Sandstein zu Tage ausgeht,

[redacted]

	Grauer fester Kern spec. Gew. 2,8.	Gelbe Schaalen, welche diesen einschliessen spec. Gew. 2,65
Eisenoxyd	40,0	38,0
Manganoxyd	1,5	1,4
Magnesia	3,0	3,6
Verlust durch Glühen	14,6	9,1
Kieselerde	35,7	44,4
Thonerde	5,5	4,4
	100,3	100,9

Auch Spuren von Phosphorsäure wurden darin gefunden.

1731. Weit häufiger kommt das kohlensaure Eisen der Steinkohlenformation in derber Form vor, und dann findet man es in fortlaufenden Trümmern oder in nierenförmigen Massen, welche im Schieferthon zerstreut liegen und gewöhnlich parallel mit der Hauptstreichungslinie des Gebirgs entweder über oder unter den Kohlenschichten fortsetzen. Das dichte Mineral wiegt 3,0 bis 3,4 oder 3,5. Es ist hellgrau, rauchgrau, bläulich oder bräunlich von Farbe. An der Luft färbt es sich dunkler und angehaucht riecht es thonig. Im Feuer wird es dunkelroth. Berthier analysirte davon mehrere Varietäten, von denen hier einige folgen:

	Brassac spez. Gew. 3,01	Fins spez. Gew. 3,0	Fins spez. Gew. 3,52
Kohlensaures Eisen	52,0	55,3	80,0
„ „ Mangan	0,4	2,2	1,6
„ „ Kalk	0,0	11,0	0,5
„ „ Magnesia	3,8	4,0	2,0
Wasser und Bitumen	6,2	2,1	1,3
Kieselerde	26,5	25,0	12,8
Thonerde	11,8	0,9	1,8
	100,7	100,5	100,0

Nicht selten enthalten diese Eisenminern Steinkohle und zwar 10—12 Proz. Sie sind dann schwarz und glänzend, aber ihr feines Korn, ihre Dichtigkeit und das Verhalten im Feuer lassen sie leicht erkennen. Auf gleiche Weise verhalten sich diejenigen Minern, welche sich an der Stelle ehemahliger Gewächse gebildet, und deren Form angenommen haben. Sie haben ungefähr denselben Eisengehalt und liefern im Durchschnitt 20—30 Proz. Eisen. In der Eisen-

grube von Craut bei Saint-Etienne findet sich ein Eisenstein dieser Art, der 6 Proz. Phosphorsäure enthält und ein so sehr phosphorhaltiges Eisen liefert, daß es sich im Mörser zu Pulver zerstoßen läßt. Man hat 7 Proz. Phosphor darin gefunden. Wenige Eisensteine zeigten einen so starken Phosphorgehalt. *)

Kieselsaures Eisen. (Silicates de fer.)

1732. Es giebt viele Abänderungen des natürlichen kieselsauren Eisens, allein diese bilden dann mit andern Silikaten zusammengesetzte Mineralien. Man kann die eigentlichen Silikate leicht von den aus Eisen und Thon bestehenden Gemengen unterscheiden. Die mit Eisenoxyd chemisch verbundene Kieselerde sondert sich bei Behandlung mit Säuren als Gallerte ab; der mit Eisenoxyd gemengte Thon bildet dagegen keine gallertförmige Kieselerde, sondern dieser schreidet sich als Pulver ab, wenn man das Eisenoxyd durch Säuren auflöst.

Es existiren in der Natur mehrere Varietäten kieselsauren Eisens, die auch künstlich dargestellt werden können, aber eigentliche Eisenoxydsilikate kommen wenige vor. Diese Erscheinung ist leicht erklärlich: das Eisenoxyd ist eine schwache Basis, welche ihren Sauerstoff abgeben kann, um in Oxydul überzugehen, wenn man sie bei Anwesenheit einer feuerbeständigen Säure erhitzt. Es zeigt sich diese Erscheinung

wenn man Eisenoxydsilikat stark gluht; es verwandelt sich dann immer in kieselsaures Oxydul.

Die basischen Eisenoxydulsilikate sind immer magnetisch; die sauren Salze dieser Art dagegen besitzen diese Eisenschaft entweder gar nicht oder nur in ganz schwachem Grade. An Eisenoxydsilikaten zeigt sich nie magnetisches Verhalten.

Gewöhnlich wirkt die Kohle nicht auf die Eisensilikate, oder höchstens werden sie nur in neutrale Oxydulsalze verwandelt.

1755. Eisenschlacken. Bei der Reduktion der Eisensteine im Hohofen werden leichtflüssige Schlacken erzeugt, welche viel kieselsaures Eisenoxydul enthalten. Man unterscheidet zweierlei Schlackenarten: erstens Gaarschlacken oder solche, welche basischer Natur sind (Scories douces) und zweitens Rohschlacken oder saure Silikate (Scories crues). Die Ersteren können Sauerstoff an den Kohlenstoff des Roheisens abgeben und befördern das Frischen desselben. *) Die Rohschlacken dagegen erleichtern die theilweise Oxydation des Eisens auf eine sehr nachtheilige Weise durch das Streben sich in neutrale Silikate zu verwandeln. Eine neutrales Silikat aber wirkt weder auf das Eisen noch auf die Kohle des Roheisens ein.

Die Rohschlacken erzeugen sich anfangs beim Frischen, die Gaarschlacken gegen das Ende dieses Prozesses. Wir lassen hier einige Analysen von Rohschlacken folgen:

	Stebo.	Dez.	Rybnik.
Kieselerde	38,5	33,0	28,0
Eisenoxydul	44,5	62,2	61,2
Manganoxydul	11,0	1,3	6,7
Magnesia	0,0	1,9	2,4
Kalk	3,1	0,0	0,9
Thonerde	3,1	1,5	0,2
Kali	—	0,2	Spur
	100,2	100,1	99,4

Die Schlacken von Rybnick bieten ein Beispiel von gewöhnlichen Rohschlacken dar, indem die Sauerstoffmenge der Kieselerde ungefahr dem Sauerstoffgehalt der Basen gleich

*) Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Gaarschlacke als Zusatz beim Frischen. A. u. E.

ist. In denen von Dax und Skebo verhält sich die Sauerstoffmenge der Kieselerde und der Basen wie in einem Anderthalbsilikat.

Folgende Analysen sind von Gaarschlacken:

	Grettevalle.	Rödnick.	Guerigan.
Kieselerde	16,4	11,1	8,8
Eisenoxydul	79,0	84,3	84,0
Manganoxydul	0,6	2,8	2,5
Magnesia	—	1,0	1,0
Kalk	3,0	0,1	2,2
Thonerde	1,2	0,1	2,0
	100,2	99,4	100,5

Diese drei Schlacken entsprechen ungefähr Halb-Drittel- und Viertel-Silikaten. Es ist übrigens klar, daß die Schlacken Gemische verschiedener Silikate sind, allein sie besitzen ein großes Streben zu krystallisiren und bilden dann Verbindungen, welche in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind. Mitscherlich analysirte Schlackenkrystalle, welche sich zuweilen in Frischschlacken während ihres Erkaltens bilden und fand

Kieselerde	31,16	1 At. Kieselerde	192	30,5
Eisenoxydul	67,24	1 At. Oxydul	439	69,5
Magnesia	0,65		631	100,0
	99,05			

mithin war diese Schlacke ein neutrales Eisensilikat. *)

*) Außer in den Schlacken kommt das kieselsaure Eisenoxydul vor: im Rohnen-

1734. Nontronit. Dieses Mineral ist ein doppelt kieselsaures Eisenoxyd nebst etwas doppeltkieselsaurer Magnesia und Kalk. Lanone entdeckte es im Dordognedepartement, Bezirk Nontron. Es findet sich in den dortigen Braunsteingruben in nierenförmigen Knollen, die gewöhnlich kaum faustgroß sind. Diese Nieren zerfallen leicht in kleinere unregelmäßige Stücke, welche mit einem Überzug von Manganüberoxyd versehen sind.

Der Nontronit ist dicht, strohgelb, zuweilen ins Grünliche spielend. Der Bruch ist uneben und matt; es ist undurchsichtig, fettig anzufühlen und hat Thonkonsistenz. Vom Nagel wird er leicht geritzt, allein durch Reiben mit einem harten Körper nimmt er doch eine schöne Politur an. Er ist nicht magnetisch, wird es aber durch Glühen, indem das Oxyd durch Einwirkung der Kieselerde zum Theil in Oxydul übergeht. Von der Salzsäure wird der Nontronit nicht angegriffen. Er enthält: *)

Kieselerde	44,0	Sauerstoff	22,6	
Eisenoxyd	29,0	„	8,9	11,4
Thonerde	3,6	„	1,7	
Magnesia	2,1	„	0,8	
Wasser	18,7	„	16,8	
Thon	1,2			
	99,6			

Auch im Sphärosiderit und Rasneneisenstein befindet sich zuweilen kieselsaures Eisenoxydul. A. u. E.

*) Hierher gehört der sogenannte Sphärosiderit, welchen die Hrn. Hösch in Lendersdorf bei Düren verschmelzen. Dieser Eisenstein, theils von braunrother, theils aber auch von gelblichweißer Farbe kommt im bunten rothen Sandstein knollenförmig mit Letten unweit der Hütte vor und enthält: (s. Johns Schriften VI, pag. 299) 1te Varietat 52,5 Eisenoxyd, 12,5 Kieselerde, 3,5 Thonerde, 3,75 Manganoxyd, 1 Kalkerde und 26 Wasser. Die 2te Varietät 37 Eisenoxyd, 26,5 Kieselerde, 6,5 Thonerde, 3,75 Manganoxyd 1 Kalkerde und 22 Wasser.

In der Gegend von Suhl wird ein Granateisenstein verschmolzen, welcher aus 26,9 Eisenoxyd, 37,4 Kieselerde, 33,2 Kalkerde und 2,5 Manganoxyd besteht. (S. Karstens Metallurgie Bd. 4) Er giebt sehr gutes Eisen.

Außerdem kommt das Eisenoxyd als Drittel-Silikat verbunden mit drittel kieselsaurem Oxydul und drittel kieselsaurer Magnesia und Thonerde

1735. **Kieselsaures Eisenoxyd.** Nach v. Kobell ist das Eisensilikat von Bodenmais (Thraulit) ein neutrales kieselsaures Eisenoxyd und enthält nach seiner Analyse

Kieselerde . . .	31,3	= 16,2	Sauerstoff
Eisenoxyd	50,9	= 15,6	„
Wasser	19,1	= 16,9	„
	101,3		

Analyse eisenhaltiger Körper.

1736. Da die Eisenoxyde in der Natur so häufig und in so mancherlei Verbindungen, entweder als wesentlicher Bestandtheil oder nur als zufällige Beimengung vorkommen, so halten wir es für sehr nöthig, diesen Gegenstand ziemlich ausführlich abzuhandeln.

Das Eisen wird in den Analysen behufs genauer quantitativer Bestimmung stets als Oxyd abgeschieden, weil dieses bei mäßigem Ausglühen unverändert bleibt. Sollte zufällig durch kohlige Stoffe ein Theil desselben zu Oxydul reduzirt werden, so bemerkt man dieß leicht an der schwarzen Farbe und der retractorisch magnetischen Eigenschaft des abgeschiedenen Oxydes. Um es in diesem Falle wieder vollkommen zu oxydiren, läßt man nur einige Tropfen Salpetersäure darauf fallen und glüht ihn dann wiederhohlt.

Das Eisenoxyd ist leicht in Salzsäure und Königswas-

Eisenoxydes durch Alkalien verhindern. Hat man daher eine sehr zusammengesetzte, organische Stoffe enthaltende Substanz zu analysiren, so muß man stets einen Theil derselben einäschern, um über die Gegenwart des Eisens entscheiden zu können.

Man zieht gewöhnlich zur Fällung des Eisenoxydes das Ätzammoniak den andern Alkalien vor; auch das kohlensaure Ammoniak wird zuweilen hierzu angewendet. Das Natron und Kali oder deren kohlensaure Salze lassen sich in manchen Fällen sehr zweckmäßig zur Scheidung des Eisenoxydes gebrauchen, allein zu Analysen selbst eignen sie sich wenig. Wenn sich Verbindungen aus Eisenoxyd und diesen Alkalien bilden, so lassen sich diese durch Glühen nicht zerstören, wie dieß im Gegentheil beim Ammoniak der Fall ist.

1737. Aus diesen vorläufigen Bemerkungen läßt sich abnehmen, welchen Weg man in den besondern Fällen der Analyse einzuschlagen hat.

Die Eisenoxyde werden gewöhnlich mit Wasserstoff behandelt, um sie zu reduziren. Welche Methode man zur genauen Scheidung des Oxyduls vom Oxyde anwendet, ist oben gezeigt worden. Wenn die Chloride, Bromide und Jodide des Eisens im Wasser löslich sind, so werden sie gerade, wie auflösliche Eisensalze behandelt. Sind sie einem Oxydsalze entsprechend zusammengesetzt, so werden sie durch Ammoniak gefallet. Man erhalt dann Eisenoxydhydrat, welches filtrirt, ausgesaßt und nachher im Platintiegel geglüht wird. Die filtrirte Flussigkeit wird dann konzentrirt und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen Aus dem erzeugten Chlor- Jod- und Brom-Silber laßt sich dann das das Gewicht des Chlors, Jods und Broms bestimmen

Entsprechen diese Verbindungen dem Eisenoxydul, so fallet man durch hydrothionsaures Ammoniak und lost dann dann das erhaltene Schwefeleisen wieder in Salpetersaure auf, oder verwandelt es sogleich durch heftiges Glühen in Oxyd. Das erstere Verfahren ist jedoch vorzuziehen, indem man das aufgelöste Oxyd sodann durch Ammoniak wie in den vorerwahnten Fallen präzipitirt.

1738. Die verschiedenen Arten von Schwefeleisen lassen sich sehr leicht zerlegen. Diejenigen, welche von verdünnter Schwefelsäure angegriffen werden, erzeugen zugleich entweder reinen oder mit Wasserstoff gemengten Schwefelwasserstoff. Man prüft das erhaltene Gas mit Ätzkali und kann aus seiner Zusammensetzung das Schwefeleisen berechnen. Wird dagegen das Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure nicht angegriffen, so behandelt man es mit Königswasser wie früher beim Schwefelkies erwähnt worden.

Ist das Eisen mit den verschiedenen Säuren des Schwefels verbunden, so muß man diese Verbindungen in auflösliche Salze und die Säure selbst in vollkommne Schwefelsäure verwandeln. Dann sorgt man nur dafür, daß das Eisen durch Salpetersäure ins Maximum der Oxydation gebracht wird und fället dann durch Ammoniak, während man die Schwefelsäure durch ein Barytsalz niederschlägt.

Hat man ein unlösliches basisches Eisenoxydsalz, so kocht man es mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, filtrirt und glüht den Rückstand, der nun reines Eisenoxyd ist.

Hat man es mit schwefelsauren oder unterschwefligtsauren Eisensalzen zu thun, so verwandelt man durch hineingeleitetes Chlor das Eisen in Oxyd und die Säure in Schwefelsäure. Das Chlor reagirt nicht nur auf aufgelöste Salze, sondern auch auf solche, welche im Wasser bloß aufgeschlämmt sind. Man fället dann durch Ammoniak und

Stoffe leicht von einander geschieden werden. Das zu analysirende Salz wird mit überschüssigem hydrothionsaurem Ammoniak einen Tag lang zusammengelassen; hierauf filtrirt man und süßt den Niederschlag mit Wasser aus, welches etwas schwefelwasserstoffsaures Ammoniak enthält. Das erhaltene Schwefeleisen wird nun im Königswasser aufgelöst. Hat man ein arsenikfaures Salz also behandelt, so fällt man das noch aufgelöste Schwefelarsenik durch Salzsäure aus zerlegt es nun wie gewöhnlich. Hat man es dagegen mit einem phosphorsauren Salz zu thun, so versetzt man die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören. Die Flüssigkeit wird dann durch essigsaures Blei niedergeschlagen, *) wodurch unauflösliches phosphorsaures Blei zu Boden fällt.

Mittelst kochender Salpetersäure oder Königswasser verwandelt man außerdem das Phosphoreisen, Arsenikeisen, die phosphorichtsauren, unterphosphorichtsauren und arsenichtsauren Eisensalze, in phosphorsaures oder arsenichtsaures Eisenoxyd.

1740. Bereits oben wurde das Nöthige über die Analyse des Kohleneisens gesagt; wir verweisen also darauf. Boreisen, so wie borsaure Eisensalze sind leicht zu analysiren, man darf nur das bei Siliciumeisen und kieselsaurem Eisen übliche Verfahren anwenden. **) Die Verbindungen des Kiesels mit Eisen müssen behufs der Analyse in Kieselerde und Eisenoxyd verwandelt werden. Man behandelt sie zu dem Ende mit Salpetersäure oder Königswasser. Der unauflösliche

*) Als wesentlich muß hierbei bemerkt werden, daß die Flüssigkeit vollkommen neutral seyn muß, ehe man mit Bleisalz fället. Wäre noch Saureüberschuß da, so konnte leicht der Niederschlag zum Theil sich wieder darin auflösen. Man neutralisirt also zuvor mit Ammoniak. A. u. E.

**) Die Borsäure kann zwar leicht durch stärkere Säuren gleich der Kieselerde aus ihren Verbindungen geschieden werden, allein sie ist nicht gleich dieser im Wasser unauflöslich, weshalb ihre genaue quantitative Bestimmung große Schwierigkeiten darbietet. Wir müssen in dieser Hinsicht auf Rose's treffliches Handbuch der analytischen Chemie, Berlin 1[illegible], verweisen, welches dem mit Analysen sich beschäftigenden angehenden Chemiker unentbehrlich ist. A. u. E.

Rückstand wird dann gerade wie ein durch Säuren angreifbares kieselsaures Salz analysirt.

1741. Die Eisensilikate werden zum Behufe der Analyse in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in Silikate, welche durch Säuren angegriffen werden, und in solche, welche entweder durch diese nur unvollkommen oder gar nicht zersetzt werden. Wir handeln erstere zuvörderst ab.

Die durch Säuren angreifbaren Silikate werden zuerst mit kochender Salzsäure behandelt, und sollte das Eisen als Oxydul darin vorhanden seyn, so wendet man kochendes Königswasser an. Hierauf wird die Auflösung zur Trocke abgedampft, der Rückstand mit konzentrirter Salzsäure befeuchtet, um die durchs Abdampfen erzeugten basischen Salze wieder in neutrale, auflösbare zu verwandeln und dann nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Kieselerde bleibt nun rein auf dem Filter. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, wodurch das Eisenoxyd niederfällt und dann getrocknet und gewogen, auf Oxydul berechnet werden kann, da es als solches in der Verbindung existirte.

Werden die Silikate durch Säuren nicht angegriffen, so schmelzt man sie mit dem fünf bis sechsfachen Gewichte kohlensauren Natrons. Die geschmolzene Masse wird hierauf mit Salzsäure im Überschuß versetzt und zur Trocke abgedampft. Die trockne rückständige Masse wird hierauf

rungen zu thun hat, nur diese Metalle durch Königs-
ser oxydiren. Hat man schon Oxyde oder deren kohlen-
re Salze, so löst man sie ebenfalls in Königswasser auf.
ndelt es sich um Salzauflösungen, so kann man sogleich
r Analyse schreiten. Man verdünnt dann die Flüssigkeit
it Wasser, gießt überschüssiges doppeltkohlensaures Ammo-
iak dazu und filtrirt dann das gefällte Eisenoxydhydrat.
Bei Kali, Natron oder Lithion mit dem Eisen verbunden,
gießt man zur filtrirten Auflösung Schwefelsäure bis zur
ren Reaction, dampft zur Trockne ab und glüht den Rück-
und roth. Die Oxyde bleiben nun als schwefelsaure Salze
rück und können aus deren Gewicht leicht berechnet werden.

Hätte man Barium, Strontium oder Calcium zu be-
mmen, so ist die Operation noch einfacher. Ist das Eisen
geschieden, so neutralisirt man die Flüssigkeit genau und
ibt ein schwefelsaures Salz hinzu, wenn Baryt vorhanden
, ein kohlensaures Alkali, wenn Strontian zugegen, ein
alsaures Salz aber, wenn Kalk in der Auflösung sich be-
det. Der erzeugte schwefelsaure Baryt wird geglüht und
wogen. Der oxalsaure Kalk muß auch geglüht werden
d wird dann durch Schwefelsäure in Gyps verwandelt
d als solcher quantitativ bestimmt. Mit dem kohlensauren
rontian verfährt man auf gleiche Weise.

1743. Von den Metallen der zweiten Abtheilung kommt
s Aluminium am häufigsten mit dem Eisen vor. Zuwei-
n existirt es auch im Stahl, wie oben angezeigt worden;
lein vorzüglich als Oxyde bilden beide Metalle mannig-
tige und wichtige Verbindungen. Die Eisenminern ent-
ten gewöhnlich auch Thonerde. Die Trennung beider
per ist leicht durch Ätzkali zu bewerkstelligen, welches
Thonerde auflöst, während es das Eisenoxyd zurückläßt.
mungen von Eisen und Aluminium müssen in Königs-
ser aufgelöst werden. Ebenso oder mit Salzsäure wer-
die Oxyde behandelt, wenn sie darin auflöslich sind.
letzteres nicht der Fall, so glüht man den Körper mit
4 bis 5fachen Menge kohlensauren Natrons und löst
die geschmolzene Masse in Salzsäure auf.

In diesem Falle hat man sodann Eisenchlorid und Chl aluminium, welche man durch überschüssig zugesetztes Am niak niederschlägt. Die gefällte Thonerde und das Eisenox werden filtrirt, sorgfältig ausgesüßt und dann noch fen versichtig vom Filter abgenommen und mit Ätzkali gelo wodurch die Thonerde aufgelöst wird. Man läßt das Eis oxyd sich absetzen und gießt dann die klare Flüssigkeit a Nun wird der Rückstand mit Wasser verdünnt, das Eis oxyd auf ein Filter gebracht und ausgesüßt. Die thoner haltige Flüssigkeit übersättigt man mit Salzsäure und fä sie dann mit Ammoniak. Die präzipitirte Thonerde w auf ein Filter gebracht, sorgfältig ausgewaschen, getroc und geglüht.

1744. Aus den beschriebenen verschiedenen Vers rungsarten läßt sich die Methode abnehmen, welche man der Analyse eisenhaltiger Mineralien zu befolgen hat, w diese nämlich aus Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde, Kalk Magnesia bestehen, wie dieß gewöhnlich der Fall ist. W den die Mineralien schon durch Säuren angegriffen, so ka man sie mit Essigsäure kochen und dann zur Trockne abd sten. Der Rückstand wird wieder in Wasser aufgelöst; d Auflösung enthält dann essigsauren Kalk und Magnesia. D Kalk wird durch oxalsaures Ammoniak und die Magne durch Kali gefället.

Die hier beschriebene analytische Methode ist besonders lehrend hinsichtlich der Natur der Verbindungen, in welchen die verschiedenen Substanzen vorkommen; will man aber die Bestandtheile quantitativ möglichst scharf bestimmen, so ist es einfacher folgenden Weg einzuschlagen.

1745. Das Mineral wird fein pulverisirt, dann mit der fünf bis sechsfachen Menge kohlensauren Natrons gemischt und eine Stunde lang in einem Platintiegel tüchtig geglüht. Die geglühte Masse wird hierauf mit Wasser aufgeweicht und mit reiner Salzsäure versetzt. Die Masse brauft auf und so bald diese Erscheinung aufhört, fügt man die Säure hinzu. Nachdem die Auflösung beendigt ist, hält man den Tiegel und Deckel sauber ab und dampft die gereinigte Flüssigkeit zur Trockne ab. Gegen das Ende der Operation muß man beständig rühren, um das Emporschleudern der dicken Masse durch die sich bildenden Dämpfe zu verhindern, wodurch leicht ein Verlust entstehen könnte. Die Dampfschaale wird nun vom Feuer genommen und mit etwas Salzsäure übergossen, die man einige Stunden lang ruhig darauf einwirken läßt.

Hierauf wird die Masse mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Kieselerde bleibt nun auf dem Filter, wird ausgesüßt, getrocknet und geglüht. Man kann das Filter mit verbrennen und dann dessen Asche, die vorher schon durch Einäscherungsversuche mit gleich großen Filtern quantitativ ausgemittelt seyn muß, vom Gewicht der Kieselerde abziehen.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Ammoniak oder besser noch durch doppeltkohlensaures Ammoniak gefället, um die Alaunerde und das Eisenoxyd darin abzuscheiden, welche beiden dann wiederum durch Ammoniak gebrannt werden. Enthielte die Miner auch Manganoxyd, so fände man dieß beim Eisenoxyd, und es müßte in diesem Falle das Gemenge durch ein weiter unten anzugebendes Verfahren geschieden werden.

Die nach dem Fällen des Eisenoxydes erhaltene Flüssigkeit enthält nun Ätzammoniak oder doppeltkohlensaures Ammoniak im Überschuß. Man neutralisirt durch Salpeter-

säure und fället den Kalk durch oxalsaures Ammoniak. T gefällte oxalsaure Kalk wird filtrirt.

Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit etwas Am niak versetzt und nun durch phosphorsaures Natron Magnesia niedergeschlagen. Der aus phosphorsaurer M nesia und Ammoniak bestehende Niederschlag wird wie filtrirt, getrocknet und geglüht.

Will man mit äußerster Genauigkeit arbeiten, so m man die verschiedenen Niederschläge auf Kieselerde p fen, welche, obgleich sehr wenig löslich, doch zuweilen namhafter Menge im Wasser bleibt und dann die verschie nen Niederschläge begleitet. Diese Kieselerdemengen sind doch gewöhnlich so unbedeutend, daß sie bei den Analy ganz übersehen werden dürfen, ohne dadurch einen bedeu den Fehler zu begehen.

1746. Kommt das Eisen mit Mangan verbunden v so oxydirt man die Legirung und hat nun ein Gemenge v den Salzen beider Metalle. Enthält eine Eisenminer M gan, so läßt sich dieß schon beim Glühen mit Alkalien kennen, denn die geglühte Masse erscheint dann grün, inde sich ein mangansaures Salz gebildet hat. Wird dieselbe Salzsäure aufgelöst, so nimmt sie eine rosenrothe Far an. Beide Erscheinungen verkünden die Anwesenheit d Mangans.

Man kennt verschiedene Verfahrungsarten, um d

tralisationspunkt eingetreten ist. Nach einiger Zeit trübt die Flüssigkeit und das Eisenoxyd fällt als Hydrat nie- Man beschleunigt die Fällung, wenn man die Flüssig- kocht.

Noch hat man den Vorgang bei dieser sonderbaren Re- nicht genauer untersucht. Die gesättigte Flüssigkeit ist ller, behält ihre Durchsichtigkeit und nichts desto weniger t sich endlich alles Eisen ab. Sollte sich hierbei für kurze t ein doppeltkohlensaures Salz bilden, welches seine Koh- äure nachher abgäbe, oder bildet sich etwa ein basisches pelsalz, welches auflöslich ist und sich gleich dem Eisen- n mit überschüssiger Basis von selbst zersetzt? Wir wüß- darauf jetzt noch keine befriedigende Antwort zu geben. Verfahren selbst aber ist wenigstens ganz genau.

Zu bemerken ist hierbei noch, daß, wenn die Flüssig- fre Säuren z. B. Phosphor- oder Arseniksäure ent- te, der Niederschlag ein im Feuer unzersetzbares basisches z seyn würde. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der diese Weise erzeugte Niederschlag gewöhnlich ein basi- Salz ist, allein wenn die Säure nicht feuerbeständig so schadet es nichts, indem sie durch Glühen verjagt wer- kann. Ist aber die Phosphorsäure oder Arseniksäure panden, so muß man den erhaltenen Niederschlag auf geeignete Weise zerlegen.

1747. Berthier scheidet beide Metalle nach der von ssaert erfundenen Methode. Diese gründet sich auf die enschaft gewisser essigsaurer Salze sich beim Abdampfen zersetzen. Das essigsaure Eisenoxyd gehört hierher, wo- n das essigsaure Manganoxydul sich, ohne zersetzt zu den, abdampfen läßt. Sind beide Metalle in Salzsäure gelöst und die Auflösung zum Kochen gebracht, so bringt a durch Salpetersäure das Eisen ins Maximum der Oxy- ion. Beide Oxyde werden sodann durch kohlensaures tron gefällt; der Niederschlag wird ausgesüßt in Essig- re aufgelöst und die erhaltene Auflösung zur Trockne dampft. Der Rückstand wird nun mit Wasser behan- , welcher das essigsaure Manganoxydul auflöst und das noxyd ungelöst zurückläßt.

Zuweilen ist bei der ersten Behandlung die Trennung nicht vollständig, dann dampft man die Auflösung zum zweitenmal ab und nimmt den Rückstand wieder in Wasser auf. Sollten auch jetzt noch Spuren von Eisen in der Auflösung vorhanden seyn, so wendet man folgendes Verfahren an.

1748. Dieses gründet sich auf die Eigenschaft der Eisenoxydsalze, durch benzoe- oder bernsteinsaures Ammoniak gefällt zu werden, während die Mangansalze aufgelöst bleiben. Man gießt deshalb in die vollkommene neutrale Auflösung beider bernsteinsaures oder benzoesaures Ammoniak, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht, der bernstein- oder benzoesaures Eisenoxyd ist. Alles Mangan bleibt dagegen in der Flüssigkeit.

Dieses Verfahren ist unstreitig das genauste von allen. Man zieht das bernsteinsaure Salz gewöhnlich dem benzoesauren vor; damit aber dieses Verfahren gelinge, müssen die Auflösungen ganz neutral seyn, denn das bernsteinsaure und benzoesaure Eisen löst sich in Säuren leicht auf. Aus diesem Grunde und um das theure benzoesaure Salz zu sparen, fängt man gewöhnlich damit an, Ammoniak tropfenweise unter beständigem Umrühren so lange zuzugeben, bis die ersten Flocken von niedergeschlagenem Eisen erscheinen. Das Eisenoxyd als die schwächere von beiden Basen wird zuerst gefällt und kann selbst durch Ammoniak größtentheils niedergeschlagen werden, ehe man das bernsteinsaure Salz hinzu

r, so ist die erstere der oben beschriebenen Methoden die nzig ausführbare. In geübten Händen gewährt sie genaue nalytische Resultate. Auf jeden Fall aber muß man nach r Sonderung des Eisens das Mangan durch hydrothionres Ammoniak fällen. Das niedergeschlagene hydratische alphurid wird ausgesüßt, sorgfältig geglüht und das zurückbleibende Oxyd-Oxydul gewogen.

1749. Der Eisengehalt der Eisenminern kann behufs ittenmännischer Zwecke auch auf trocknem Wege quantitav bestimmt werden; man nennt diese Operation Probiren. Ein Beispiel mag genügen, um die hierbei zu befolnde Methode im Allgemeinen kennen zu lehren. Nehmen ir an, man habe ein Mineral, welches aus Kieselerde, honerde und Kalk in solchem Verhältniß zusammengesetzt y, daß sie ein schmelzbares Gemisch bilden, so wird die dasse in der geeigneten Temperatur schmelzen, ohne daß ıs Eisenoxyd in die Mischung eingeht. Dieses wird im legentheil, wenn man die Operation in einem mit Kohlen efütterten Tiegel vornimmt, reduzirt und bildet Roheisen. Man erhält dann ein Eisenkorn und eine leicht davon zu ennende glasige Schlacke.

Die Probe ist nicht schwierig anzustellen. Man nimmt euerfeste Tiegel, füttert sie mit Kohlenpulver, welches mit twas Kleister zu einer zusammenhängenden Menge angenacht worden, drückt diese fest hinein und läßt sie dann rocknen. Hierauf höhlt man das Kohlenfutter aus, um das u probirende Eisenerz hineinlegen zu können. Dieses wird ulverisirt und rothgeglüht, um das Wasser und die Kohlenäure zu verjagen. Man wägt 10 bis 20 Grammen davon nd drückt sie fest in den gefütterten ausgehöhlten Tiegel. Oben darauf schüttet man etwas Kohlenpulver um das Loch u füllen und legt den Deckel darüber, der mit etwas magerem Kitt verschmiert wird. Ist der Tiegel auf einem Käse n die Esse gesetzt, so glüht man ihn drei viertel Stunden oth und eine halbe Stunde lang weiß. Hierauf läßt man hn erkalten und nimmt die Schlacken und das Roheisenkorn eraus. Zugleich muß man nachsehen, ob die Schlacken oder as Kohlenfutter nicht einzelne kleine Körnchen Eisens enthal-

ten. Zu dem Ende wirft man letzteres ins Wasser und gießt das leichte Kohlenpulver ab, während man die auf den Boden sich senkenden Eisenkörner mit dem Magnet herausziehen kann.

Addirt man nun das Gewicht des Eisenkorns und der Schlacke, und zieht es von dem Gewichte des angewendeten Eisenerzes ab, so giebt der Unterschied den Verlust an Sauerstoff, welchen das Eisenoxyd durch die Reduktion erlitten hat. Das Gewicht des Korns giebt die Eisenmenge unmittelbar. Beide zusammen müssen der bekannten Zusammensetzung des Eisenoxydes entsprechen.

Tritt der Fall ein, daß die Miner keinen Kalk, sondern nur Kieselerde und Thonerde enthält, so verfährt man folgendermassen. Man glüht dieselbe, wägt 10—15 Grammen und behandelt sie mit kochendem Königswasser. Der Thon bleibt zurück und kann nun gewogen werden. Man fügt dann dem Erze behufs der trocknen Probe so viel gestossenen Marmor hinzu, daß dessen Menge drei Viertheile des gefundenen Thonquantums beträgt. Das Gemenge wird nun im Tiegel wie oben behandelt. Bei der Berechnung hat man sodann auch die Kohlensäure des kohlensauren Kalkes zu beachten, welche beim Glühen mit dem Sauerstoffe des Eisenoxydes fortgeht.

Zuweilen, jedoch selten, kann es auch der Fall seyn, daß der Thon zu reich an Thonerde ist und dann giebt man außer Kalk noch Kieselerde zur Probe, oder was noch besser

deutsche Hüttenleute bedienen sich zur Untersuchung des Eisensteins auf trockenem Wege noch künstlicher Flußmittel und namentlich sind die von Lampadius empfohlenen Borarglasen (S. Erdmanns Journal für technische und ökonomische Chemie und Lampadius Hüttenkunde) häufig mit dem besten Erfolge angewendet worden. Neuerdings ist man jedoch sehr davon zurückgekommen, und sucht bloß durch Mengung der verschiedenen Erdarten, wie auch unser Verfasser angiebt, eine leichtflüssige Beschickung zu erzeugen.

Ist die Eisensteinprobe bloß controllirend, d. h. will man sehen, ob aus der Beschickung, welche so eben verschmolzen wird, alles Eisen gewonnen wird, so macht man auch im Kleinen die Probe mit dieser Beschickung am Besten ohne weitern Zuschlag blos für sich in gut ziehenden Windöfen.

Das fein pulverisirte Erz bringt man in Probirtuten (kleine Schmelztiegel), die vorher mit in Tragantschleim eingerührten Kohlenstaub sorgfaltig ausgeschlagen sind, bedeckt das Erz mit Kohlenstaub und lutirt den Tiegel mit einem Thondeckel. Gewöhnlich setzt man 6 bis 8 Tiegel zugleich auf einen Thontiegel und setzt diese in Windöfen ein. Anfangs giebt man wenig, nach 1/2 Stunde aber vollkommnen Zug. Nach 1 1/2 Stunde läßt man das Feuer abgehen. Die Tiegel werden zerschlagen und bei gut gelungenen Proben findet sich ein reguliniisches Korn (der König) auf dem Boden, umgeben von einer wasserhellen vollkommen glasigen Schlacke.

In den Jerncontorets Annaler 12ter Jahrgang Bd. 1. S. 139 beschreibt Sefström das Verfahren Probirtuten anzufertigen, ferner seine Methode, dieselben auszufüttern, und theilt die Zeichnung eines portativen Probirofens mit. Die Anfertigung der Probirtuten ist, da man diese in Deutschland sehr billig beziehen kann, für uns weniger wichtig, wir theilen daher blos von dem, was er über die andern Gegenstände sagt, einen Auszug mit.

Anstatt die Tiegel auf die oben angezeigte Weise auszuschlagen, füttert er sie mit einem Kohlenkegel, am besten aus Birkenholzkohle; in diesen bohrt man die Spur (B) zur Aufnahme des fein gepulverten Erzes, (wobei Vorsicht nöthig ist, damit die Kohle nicht zerbricht) bedeckt die Spur mit dem Kohlendeckel (C) und den Tiegel mit dem Kohlendeckel (d); man lutirt letztern ein wenig mit Thon und setzt dann höchstens 3 Tiegel auf einmal in den weiter unten beschriebenen Ofen. Die Tiegel können auf diese Weise vorgerichtet mehrmals gebraucht werden; springt der Tiegel beim Schmelzen, so ist deshalb die Probe nicht jedesmal verdorben, auch erzeugt sich darin ein höherer Hitzgrad; Vortheile, von denen wir Gelegenheit hatten, uns selbst zu überzeugen.

Der Ofen selbst ist nach dem bekannten Ofen Brelings construirt; er besteht aus zwei Eisenblechzylindern (A) und (B) Fig. 5 und 6, die in einander so gefügt sind, daß sie überall gleichweit abstehen. Der Durchmesser des äußern Zylinders beträgt 22 Zoll, die Höhe 16 Zoll, der innere Zylinder ist 16″ weit und ebenfalls 16 1/2″ hoch; der Raum zwischen beiden Zylindern rund herum ist 3″ weit; mit einem Kranz aus Eisenblech sind sie oben luftdicht verbunden. An dem äußern Zylinder befindet sich eine 2″ weite und 4′ lange blecherne Röhre mit einer 2 3/4″ starken Schicht feuerfesten Thons ausgerammelt, oder mit einer Masse aus 3 Maßtheilen Kieselgraupen

von 1/4 bis 1/2" Durchmesser u. 1 Maaßtheil frischen Thon, die man nur mit so viel Wasser befeuchtet, daß sie eben zusammenhängend wird. Man stellt nun einen gut geölten Holzcylinder aus hartem Holze von 10 1/2" Stärke und 18" Höhe in den Ofen auf den neu geschlagenen Boden so, daß er in der ganzen Peripherie 2 3/4" weit von dem äußern Blechcylinder absteht. In den ringförmigen Zwischenraum wird ebenfalls feuerfester Thon oder Masse gut eingestampft, sodann der Holzcylinder herausgenommen. An dem innern Blechcylinder befinden sich 1" von dem künstlichen Boden in der Kreisperipherie 6 Löcher; 3 1/4" darüber wieder 8; und 3" darüber wieder 6, welche auch durch den Massebeschlag hindurch gehen. Soll geschmolzen werden, so setzt man die beschriebenen Thontiegel auf einen feuerfesten Ziegel, streut auf den Boden des Ofens etwas Holzasche, und setzt den Ziegel sammt den Tiegeln darauf. Den ganzen Apparat bringt man in die Nähe einer Windleitungsröhre vom Hohenofen oder Frischfeuergebläse, bohrt in die Windleitungsröhre eine Öffnung zur Aufnahme des blecherenen Hahnrohrs am äußern Blechcylinder und befestigt in diese vermittelst eines Spundes das blecherne Rohr. Der Ofen wird vorher mit glimmenden Holzkohlen von gleicher Größe angefüllt. Die zum Nachtragen bestimmten Kohlen werden durch Sieben in 2 besondere Haufen gesondert. Die Kohlen in dem einen sind 1/2 Quadratzoll, die im zweiten 1 Kubikzoll groß. Nun dreht man den Hahn am blecherenen Rohre anfänglich nur zur Hälfte (8 Minuten lang) zu, dann aber vollständig auf, wodurch der Probirofen mit dem vorhandenen Gebläse in Verbindung gesetzt wird. Nach 20 Minuten sind die Eisenproben größtentheils vollkommen geschmolzen. Gefström hat in dergleichen Ofen selbst Stabeisen in einer halben Stunde (versteht sich in Thontiegeln) in Fluß gebracht. Da die Anschaffung dergleichen portativer Probiröfen so wenig kostet, in denselben das Probiren selbst für Eisenhüttenleute, welchen ja doch gewöhnlich hinlänglich stark wirkende Gebläse zu Diensten stehen, sehr einfach und wenig zeitraubend ist, so rathen wir allen Hüttenleuten, welche die Wichtigkeit des Probirens der Eisenerze und Zuschläge für den praktischen Betrieb erkannt haben, sich dergleichen Öfen anzuschaffen. Es

1.) In den Eisensteinen kommt gewöhnlich Kiesel-, Kalk-, Thon- und Talkerde vor. Diese Erden für sich sind selbst in den höchsten Temperaturen eines Hohofens nicht schmelzbar; die Eisenoxyde aber schmelzen in dieser Hitze.

2.) Nur wenig zweifache Verbindungen, kommen bei der gewöhnlichen Temperatur eines Hohofens in Fluß. Gleiche Theile Kiesel- und Kalkerde schmelzen in dieser Hitze zu einem Email, auch kommt Kieselerde mit gleichen Theilen Eisenoxyd (letzteres reichlich) eben so mit gleichen Theilen Manganoxyd dabei in Fluß.

3.) Eine große Anzahl dreifacher Erd- und Metalloxydmischungen und eine noch größere Menge von den vierfachen Erd- und Metalloxydmischungen schmelzen bei der gewöhnlichen Temperatur im Hohofen, wenn die Talkerde darin nicht vorwaltet. Ein Überschuß von Eisen- oder Manganoxyd in diesen Mischungen macht das Ganze um so leichtflüssiger.

Einfachere Verbindungen als ternäre muß man sonach von den verschiedenen Erdarten und Metalloxyden nicht erzeugen wollen, wenn man eine leichtflüssige Schlacke zu haben beabsichtiget.

Nach Kirwan ist von folgenden Mischungen das Verhalten im Feuer bekannt

1.) Kalk, Magnesia und Alaunerde.

Ein Gemenge aus 3 Thl. Kalk, 2 Bittererde und 1 Alaunerde verglast im gewöhnlichen Ofen. Ist Magnesia vorwaltend, so schmilzt das Gemisch nicht unter 160° Wedgwood.

Bei vorwaltender Alaunerde erzeugt sich bei 150° Wedgw. Porzellan.

2.) Kalk, Magnesia und Kieselerde.

Ist der Kalk vorherrschend, so erzeugen sich, auf verschiedene Weise mit den übrigen Erden versetzt, schmelzbare Verbindungen, waltet die Kieselerde vor, so sind die Gemische weniger schmelzbar und bei größerem Bittererdegehalt ist die Mischung unschmelzbar.

3.) Alaunerde, Magnesia und Kieselerde.

Herrschen Kiesel- und Thonerde vor, so erhält man porzellanähnliche Schlacken, macht aber die Bittererde den Hauptbestandtheil aus, so ist die Masse höchst strengflüssig.

4.) Thonerde, Kalk und Kieselerde

Geben, wenn Kalk oder Kieselerde vorwalten, leicht schmelzbare Gläser.

Diesem fügen wir noch, die von Sefström und Starbeck über denselben Gegenstand gemachten Erfahrungen bei.

Nach ihnen weiß man, daß alle einfachen Silikate höchst strengflüssig, daß mehrfache Silikate z. B. Thon- und Kalkerde-Silikate leichtflüssig, daß mehrfachgemengte Bisilikate, wenn auch nicht zu leichtflüssig, doch aber, wenn einmal in Fluß, höchst dünnflüssig sind; daß die Trisilikate (der Sauerstoff der Kieselerde beträgt darin dreimal mehr als der Sauerstoff der sämmtlichen Basen) eine höhere Temperatur zum Schmelzen erfordern als Bisilikate; daß sie so wie die übrigen Silikate leichtflüssiger werden bei Aufnahme irgend eines Metalloxyds; daß alle thonsauren Verbindungen, (in denen Alaunerde die Stelle der Kieselerde vertritt) nur in den höchsten Temperaturen schmelzen, daß Thon- und Magnesia-Silikate ebenfalls äußerst schwer schmelzbar sind; daß in thonhaltigen Gefäßen die Sub- und einfachen Silikate der

Kalkerde sich größtentheils zu vollkommen glasigen Schlacken verbin
welche aber aus den Tiegeln Alaunerde aufgelöst haben; diese Schlacken
jederzeit Bisilikate der Kalkerde mit einfachem Alaunerdesilikat. Die 3
erdebisilikate verändern sich beim Umschmelzen im Thontiegel nicht, son
vereinigen sich blos mit einem einfachen Thonerdesilikat, welches aus der
gemäße aufgenommen wird, zu vollkommen geschmolzenen
fern ꝛc.

Mit Berücksichtigung dieser und der Kirwanschen Erfahrun
(auch die Arbeiten von Gadolin, Beschen und Lampadius sind dam
vergleichen) kann der Probirer leicht die für sein Erz erforderlichen Fluß
tel bestimmen; vorausgesetzt, daß die im Erz vorwaltenden Erden bekannt s

Am besten ist es, wenn die zu schmelzende Masse dem Gewicht
1 Thl. Kalk-, 1 Thon- und 1 Kieselerde enthält.

50 Kieselerde worin Sauerstoff		25	also ein Bisilikat
Thonerde	7,6	18,5	Kalkerde mit einfac
25 Kalkerde	6,98		Thonerdesilikat.

Dabei ist ein vollkommenes Glas und reines Ausbringen zu erwart

Sind die Erze aber zu arm, so ist es nicht rathsam noch Erden be
fügen, indem dann im Verhältniß zum Metall zu viel Schlacken erzeugt w
den müßen; in diesem Falle sind kraftigere Flußmittel nämlich Flußsp
oder kalzinirter Borax anzuwenden, etwa 12 bis 25 Proz. vom Gewicht des Erz
Aber auch nur unter diesen besondern Umständen darf man sich dieses erl
ben; im Allgemeinen muß sich der Probirer vielmehr bestreben, die Gemi
so einzurichten, wie sie hernach beim Schmelzen im Hohenofen durch Gattu
und Beschickung der Erze erhalten werden können.

Die Erze werden größtentheils im natürlichen Zustande der Schme
probe unterworfen; zweckmäßig ist es aber sie vorher zu rösten.

100 Gran des fein gepulverten Erzes bringt man deshalb in ein
Platintiegel, 5 Minuten lang wird der Tiegel in dunkler Rothglühhitze, a
dann aber 25 bis 30 Minuten in höherer Temperatur erhalten. Kohlenau

einem Thondeckel versehen und luttirt, an einer Stelle aber eine kleine Öffnung gelassen, damit die sich vor dem Schmelzen im Tiegel noch erzeugenden Gasarten entweichen können. Der Windofen muß so eingerichtet seyn, daß er wenigstens 3 bis 4 Tiegel fassen kann.

Es wird bei Koke geschmolzen, wo dann der Zug natürlich noch lebhafter seyn muß, als bei Holzkohlen. Es ist rathsam eine halbe Stunde langsam zu feuern, damit sich alle Gäse entwickeln können; die nächste halbe Stunde giebt man volles Feuer und läßt es dann langsam abgehen und die Tiegel im Ofen abkühlen.

Ist die Schmelzung vollkommen gelungen, so findet man das Pulver in zwei verschiedene Körper umgeändert; der eine, das Metall, liegt auf dem Boden des Tiegels in Kugelform, der andere, bestehend aus den verschiedenen Oxyden der Erdmetalle ꝛc. oder die Schlacke umhüllt das Metallkorn; beide werden aufs sorgfältigste getrennt und näher untersucht. Zuerst erfolgt die Gewichtsbestimmung des Ganzen sowohl, wie jedes einzelnen Körpers. Im Fall die Schlacke Metallkörnchen enthalten sollte, so ist sie aufs Feinste zu pulverisiren; mit einem Magnet werden die Metallkörnchen aus dem Schlackenpulver gezogen. Das Gewicht dieser Körnchen wird von dem Gewicht der Schlacke abgerechnet und zu dem gefundenen Gewicht des Metallkorns addirt.

Aus dieser Gewichtsbestimmung allein ergiebt sich:

1.) der Metallgehalt des Erzes,

2.) Wenn das Gewicht des zugesetzten Flusses von dem gefundenen Gewicht der Schlacke abgerechnet wird, der Gehalt der erdigen Bestandtheile des Erzes, (und zwar ganz richtig in den nach Sefströms Methode ausgefütterten Thontiegeln.)

3.) Das summarische Gewicht der Schlacke und des Metalls vom Gewicht des angewendeten Erzes und Flusses abgerechnet, giebt das Gewicht der flüchtigen Substanzen im Erze. War das Erz vorher schon geröstet, so ist dieser Verlust den bei der Reduktion des Eisens aus dem Eisenoxyd entwickelten Sauerstoffgas zuzuschreiben, war es aber nicht geröstet, so besteht der Verlust aus Kohlensäure, Wasserstoff- und Sauerstoffgas (da das Metallkorn oft Erdmetalle und jederzeit Kohlenstoff beim Schmelzen aufnimmt, Colquhoun dieses aber nicht berücksichtiget, so ist das angegebene Verfahren zur vorläufigen Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile höchst unzuverläßig.)

Eine genaue Prüfung der erhaltenen Produkte, in Rücksicht auf die übrigen äußern Kennzeichen ist für den practischen Hüttenbetrieb noch nöthig.

Ist die Schlacke vollkommen durchsichtig, leicht zerbrechlich, im Bruch muschlich und scharfeckig, glasglänzend ꝛc., so war in der Beschickung Kieselerde vorwaltend. Ein Übermaaß von Kieselerde enthält unter diesen Umständen aber jederzeit Eisenoxyd aufgelöst, es wird daher die Schlacke auch mehr oder weniger gefärbt seyn.

Hat die Schlacke das Ansehen eines vollkommen geschmolzenen, aber etwas emailähnlichen, lichtgrau gefärbten Glases, so war Kalkerde im richtigen Verhältniß zu den übrigen Bestandtheilen angewendet.

Lichtgrün gefärbte Schlacken lassen Mangan vermuthen. — Findet man beim Öffnen des Platintiegels die Masse blos zusammengesintert, oder

geschmolzen zu einer dichten und undurchsichtigen Masse, so war, wenn der Schmelzprozeß in Hinsicht zur Erreichung des nöthigen Hitzgrades richtig geführt wurde, eine Erdart im Übermaaß vorhanden.

Aus dem äußern Charakter des Roheisens lassen sich weniger zuverläßige Resultate ziehen.

Ist indeß die Probe langsam erkaltet, hat man schwefel-, phosphor- und metallhaltige Zuschläge z. B. Gips, Knochenasche, Knochenschwarz, Glas (dieses enthält größtentheils Blei und Arsenik) vermieden, so muß das Korn etwas geschmeidig und grau im Bruche seyn. Erhält man statt eines Korns mehrere kleine Körnchen so ist die eingesetzte Masse zu strengflüssig gewesen.

Es folgen hier nachträglich noch einige Zusätze zu dem Capitel Eisen.

Zu §. 1641 Z. 7. Es wird dazu ein einfacher Apparat angewendet: (A) die Entbindungsflasche. Das darin erzeugte Wasserstoffgas wird durch die mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (d) in den Reductionsapparat, welcher aus einer in der Mitte zu einer dünnen Kugel (e) ausgeblasenen Glasröhre besteht, geleitet. In der Kugel (e) befindet sich ganz reines Eisenoxyd. Sobald das Wasserstoffgas durch den Apparat geströmt ist und alle atmosphärische Luft ausgetrieben hat (in den Kugeln (c) sammelt sich ein Theil der übergehenden Feuchtigkeit) wird die Kugel mit einer Spirituslampe bald mehr bald weniger erhitzt und dadurch eine Wasserbildung befördert, indem das Eisenoxyd seinen Sauerstoff an das Wasserstoffgas abtritt. Das so reducirte Eisen erscheint als ein schwarzgraues sehr feines Pulver und entzündet sich beim Ausschütten an der Luft von selbst. Nach Lassaigne ist dieses reine Eisen nicht schweiß- und hämmerbar.

Das Nähere hierüber siehe Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose. Bd. 2 S. 74.

Das spezifische Gewicht des gewöhnlichen im Handel vorkommenden Stabeisens ist von 7.361 bis zu 7.84 veränderlich gefunden worden, im Mittel kann man 7.6 bis 7.7 annehmen, wornach 1 Kubikfuß Rheinl. 501.6 bis

eine flachkörnige schuppige Textur des Eisens deutet auf Kaltbruch; dergleichen Eisen zeigt auch in den feinsten Dimensionen noch ein körniges Gefüge.

Zu §. 1643. Telford sagt: es ist eine äußerst kuriose, die Aufmerksamkeit der Naturforscher verdienende Thatsache, daß häufig im Moment des Zerreißens die Eisenstange in dem zerrissenen Theil einen solchen Grad von Hitze erhält, daß man kaum im Stande ist, sie ohne schmerzliches Gefühl von Brennen in der Hand zu halten.

Von zwei Eisenarten a und b wurde die absolute Festigkeit bestimmt. a war hart, im Bruch zackig, körnig; b war sehnig und sehr weich; beide Stäbe streckte man zu gleichstarken Quadratstäben aus, erhielt sie eine Zeit lang in dunkler Rothglühhitze und ließ sie dann langsam abkühlen. Die Lufttemperatur bei den Versuchen waren + 12° C.

Von dem Eisen a erfordert 1 engl. Quadratzoll 51 Tonnen = 51. 2171,26 = 110934 Pfd. preuß. ehe es zerriß, und zwar riß dieses Eisen ohne Verminderung des Queerschnitts und ohne sich vorher zu strecken ab; ein Beweis von der durchgängig gleichguten Beschaffenheit des der Probe unterworfenen Stabes. Vor dem Versuche konnte das Eisen um einen Cylinder von 5/8" Durchmesser gebogen und wieder gerade gerichtet werden, ohne das mindeste Zeichen eines Risses. Auch nach dem Versuche riß es nicht beim Biegen und konnte noch kalt geschmiedet werden.

Der Stab b dehnte sich vor dem Zerreißen um 1/50 der ganzen Länge und zwar in der Mitte zwischen dem Aufhängepunkte und der Last am meisten. Das zerreißende Gewicht entsprach auf 1 engl. Quadratzoll 20,4 Tonnen = 20,4 . 2171,26 = 44293,7 Pfd. preuß.

Im Allgemeinen fand Lagerhjelm im schwedischen Stangeneisen, welches er in hartes und weiches eintheilt, folgende Unterschiede:

Das harte, feinkörnige, ähnlich dem Stahl und weiß im Bruch trägt circa 50 Tonnen = 108563 Pfd. preuß. auf 1 engl. Quadratzoll, zerreißt aber, ohne im Queerschnitt sich zusammenzuziehen und folglich ohne Streckung, indem die Bruchfläche feinkörnig und dicht erscheint.

Das weiche, krystallinische, (?) wie Roheisen grau im Bruche trägt ungefähr 20 Tonnen = 43425 Pfd. preuß. auf 1 engl. Quadratzoll, verlängert sich höchstens um 3" auf einen Fuß und reißt in einer zackigen, grauen und in Fäden getheilten Fläche.

Nach Karsten soll man annehmen können, daß gutes Stabeisen in Quadratstäben und auf die ursprüngliche Queerschnittsfläche bezogen

in Stäben von 1 Rheinl. Zoll im Quadrat						. . .	58000	Pfd. preuß.
„ „	„ 1/2	„	„	„	„	. .	75000	„ „
„ „	„ 1/1	„	„	„	„	. .	90000	„ „
und in noch geringern Dimensionen bis auf						. .	100000	„ „

und darüber, auf eine Queerschnittsfläche von einem rheinländischen Zoll berechnet, tragen kann, ehe es zerreißt. (Karstens Metallurgie Band IV pag. 13.) Eisendraht trägt über 130000 Pfd. preuß. auf 1 Rheinl. Quadratzoll berechnet, ehe er reißt.

Im gemeinen Leben untersucht man das Eisen vor dem Gebrauch nicht auf dessen absolute, sondern auf dessen relative Festigkeit und zwar auf verschiedene Weise. Reifen von 2 bis 3" Breite, 1/2 bis 1 Zoll Stärke,

6 bis 8 Fuß Länge werden so hoch als möglich aufgehoben und 1 Fuß vom Ende 4mal auf die scharfe Kante eines Ambosses mit der Wucht eines Mannes geschlagen und zwar jedesmal auf eine andere Seite, so daß der Stab auf beiden flachen und den beiden hohen Kanten aufgeschlagen wird; dann wird der Reifen umgedreht und auf dem andern Ende auf dieselbe Weise probirt. Reifen, welche diese Probe aushalten, sind weder roth- noch kaltbrüchig. Die Artillerie-Behörden verordnen indeß schärfere Proben.

Das Eisen wird mit einem 30 bis 50 Pfd. schweren Schmiedehammer, dessen Bahn 1" breit ist, probirt. Die Stelle der Eisenstange, welche vom Hammer getroffen wird, muß hohl liegen; man benützt dazu alte Ambosse von 6 bis 8 Zoll Zwischenraum. Der Schlag muß in die Mitte des Zwischenraums treffen. Stäbe von circa 6 Fuß Länge erhalten 3 kräftige Schläge mit dem Hammer, der von einem starken Arbeiter geführt wird und zwar 15 bis 18 Zoll von jedem Ende einen Schlag und den dritten in der Mitte. Eisen, was diese Probe aushält, hat einen hohen Grad von Zähigkeit. Von den noch schärfern Proben, Gewichte in Fallwerken 60 bis 70 Fuß hoch auf unten hohl liegende Eisenstäbe herabfallen zu lassen, kommt man allmälig wieder zurück, da man sich überzeugt hat, daß durch diese zu heftigen Erschütterungen die ursprüngliche Festigkeit des Eisens geschwächt wird.

Zu §. 1644. Zeile 21. Dumas nimmt an, daß das in die Eisenmasse eindringende Eisenoxyd die Ursache des verbrannten Stabeisens sey, durch die chemische Analyse ist aber Eisenoxyd im verbrannten Stabeisen noch nicht nachgewiesen worden. Verbranntes Stabeisen entsteht gewöhnlich, wenn man weiches sehniges Stabeisen schnell einer zu hohen Temperatur aussetzt; es scheint als wenn dadurch der letzte Antheil Kohlenstoff zerstört und die Atome des Eisens durch die hohe Hitze aus ihrer natürlichen Schichtung gebracht und dadurch der ursprüngliche Zusammenhang der Theilchen aufgehoben würde. Das Verbrennen muß daher wohl mehr einer gleichzeitig stattfindenden chemischen und mechanischen Einwirkung zugeschrieben werden. Verbranntes Eisen enthält keine Spur von Kohlenstoff, während sich davon in dem weichen zähen Stabeisen 0,24 und in dem harten bis 0,5 Proz. finden.

Geringe Mengen von Aluminium machen das Eisen faulbrüchig. Ob Gold dem Eisen nachtheilige Eigenschaften ertheilt, ist noch nicht bekannt. Von Silber können schon 0,034 Proz. dasselbe im hohen Grade unganz und rothbrüchig machen.

Nickel verbindet sich leicht mit dem Eisen. Diese Legirung ist geschmeidig und rostet weniger. Meteoreisen enthält 3 bis 10 Proz. Nickel.

Stabeisen mit nur 0,286 Proz. Kupfer ist rothbrüchig. Zinn vermindert die Festigkeit des Eisens in hohem Grade, denn schon 0,19 Proz. machen es sehr kaltbrüchig. Im weißglühenden Zustande stößt zinnhaltiges Eisen weiße Dämpfe aus. Zink verbindet sich schwer mit dem Eisen, weil es sich schon verflüchtigt, ehe nur das Eisen schmilzt; es zeigt deshalb auch keine besondern nachtheiligen Einwirkungen. Nach Molquin kann man Eisenbleche mit Zink überziehen, wenn sie eine Zeit lang in ein mit geschmolzenem Zink gefülltes Gefäß gehalten werden.

Geringe Mengen Antimons, nämlich schon 0,114 Proz. wirken nachtheilig und verursachen außer Rothbruch auch Kaltbruch. Dieses Metall zerstört auch die magnetischen Eigenschaften des Eisens.

1,6 Proz. Arsenik zerstört die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Eisens gänzlich; in größerer Menge dem Eisen beigemischt, macht es dieses ebenfalls unmagnetisch. Titan verbindet sich leicht mit dem Eisen. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue, mit gelben Punkten eingesprengte Masse erhalten, welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen.

Mangan ertheilt dem Eisen mehr Härte ohne seiner Festigkeit nachtheilig zu seyn. Der größte bis jetzt bekannte Mangangehalt des Stabeisens beträgt 1,85 Proz., und dabei ist das Eisen ganz tadellos. Mit Blei scheint das Eisen sich nicht zu verbinden.

Vanadium wurde als ein bisher unbekanntes Metall von Sefström in einem sehr weichen und zähen Stabeisen von Taberg in Smaland (Schweden) aufgefunden; in geringer Menge kann dasselbe also dem Eisen nicht nachtheilig seyn. Chrom macht das Eisen stahlartig.

Der feuchten Luft ausgesetzt rostet alles Eisen. Eine gute Politur verhindert das Rosten. Feine Eisenarbeiten z. B. Schlösser rc. schützt man auch durch Überfirnissen mit Kopal- und Bernsteinlack. Folgender Firniß aus 80 Thl. fein gesiebtem Ziegelmehl und 20 Bleiglätte mit Leinöl zusammengerieben und mit Terpentinöl verdünnt schützt auch gegen das Rosten. Ordinäre Eisenarbeiten, welche der Luft ausgesetzt sind, werden gewöhnlich nur mit Schiffpech überzogen. Wickelt man feine Stahlwaaren in leinene und und wollene Lappen ein, welche mit einer Auflösung von Glaubersalz und gebranntem Kalk getränkt und dann scharf getrocknet werden, so rosten sie auch nicht.

Wird Eisen in Luft- und Kohlensäure freies Wasser gebracht, so oxydirt es sich nicht, von welcher Eigenschaft in der Technik Anwendung gemacht wird; nur unter Mitwirkung der Kohlensäure oder der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft wird das Eisen oxydirt, und dann entweder durch den Sauerstoff des Wassers oder der Luft. (S. §. 753—756.)

Stabeisen wird leichter magnetisch und auch leichter vom Magnet angezogen als Stahl, verliert aber auch diese Eigenschaft schneller als dieser;

es wird beim Zerreißen und zwar in der Rißfläche selbst (Lagerhjelm) hohem Grade magnetisch, und zwar das weichere Eisen in weit höherem Gra als das harte. —

Der Einfluß der Wärme auf das Stabeisen ist ebenfalls zu berücksi tigen, und giebt sich schon in nicht bedeutend erhöhten Temperaturen zu kennen; denn Stabeisen, welches sich in der gewöhnlichen Sommertempe tur ziemlich fest zeigt, hält Werfen und Biegen bei starker Kälte nicht a In erhöhten Temperaturen dehnt die Wärme das Eisen nach Davy's V suchen vom Gefrier- bis zum Siedepunkt des Wassers um 0.00126, die Lä des Eisenstabes als Einheit angenommen, aus.

Nach Hällström	beträgt	die Ausdehnung	von 0	bis 100°	=	0,0014460
„ Dulong und Petit	„	„	„	„ „ „		0,001192
				0 bis 300°		0,004405
„ Smeaton	„	„	„	„ „ 100°		0,0012583
						also ungefähr 1/800

Eine der merkwürdigsten Veränderungen, welche das Eisen in d Temperatur von 400° F. an erleidet, ist die Farbenveränderung seiner Ob fläche; sie ist bleibend und erscheint um so schöner, je vollkommner die Ob fläche des Eisens polirt ist. Man nennt diese Erscheinung das Anlaufe des Eisens. Die Anlauffarben kommen in sehr bestimmten Wärmegrad zum Vorschein. Zuerst eine hellgelbe Farbe, bei 400° wird die Farbe du kelgelb, demnächst bei 450° karmoisinroth, alsdann violett, welches durch d Purpurfarbene ins Dunkelblaue bei 540° übergeht. Letztere Farbe zieht si ins Grüne und bei 700° tritt völlige Farbenlosigkeit ein. Bei noch höher Temperatur wiederholt sich dasselbe Farbenspiel nochmals. Die Ursache d ser Erscheinung liegt in der Oxydation des Eisens, aber welcher Zustand d Oxydation zu Grunde liegt, ist nicht bekannt.

In einer Temperatur von etwa 1000° F. leuchtet und glüht das Eis bei hellem Tageslicht.

Bei verstärkter Hitze erhält das Eisen eine blendend-weiße Farbe, wird weißglühend; die Temperatur des weißglühenden Eisens wird

stahlgrau, spezif. Gewicht 5,21. Findet sich im Gneis, Granit, Glimmer- und Thonschiefer, auch in Grauwacke, seltener in jüngern Gebirgen; auf Lagern und Gängen mit Hornstein ꝛc. in der Schweiz, auf der Insel Elba, Dauphiné, Lothringen, den Pyrenäen, Salzburg, Tyrol, Steyermark, am Oberharz, im sächsischen Erzgebirge, im Siegenschen, in der Gegend von Suhl ꝛc.

b.) Rotheisenstein. Kommt vor: als faseriger Rotheisenstein (rother Glaskopf, Blutstein) in Afterkrystallen nach Kalkspathformen nierenförmig, tropfsteinartig, traubig, als rother Eisenrahm, mit faseriger, meist auseinander laufender Textur, wenig glänzend; derb, mit muschlichem ins Grob- und Kleinkörnige übergehenden Bruch, braunlichroth und blutroth; schuppig, meist zerreiblich, stark abfärbend, metallisch glänzend; als Rotheisenocker, angeflogen oder zu festen Partien mehr oder weniger fest verbundene staubartige Theilchen, stark abfärbend, matt, mit erdigem Bruch. Man findet ihn auf Gängen im Ur-, häufiger im Übergangsgebirge (Grauwacke, Thonschiefer, Kalk) begleitet mit Quarz, Kalk- und Braunspath, Baryt, Eisenkies ꝛc.; in Baden auf dem Schwarzwalde, im Würtembergischen, am Harz, im sächsischen Erzgebirge, in England in Lancashire, auf Gängen in granitartigen Sandstein, in Sibirien, in Steyermark ꝛc. Beide Eisenerze geben gutes Eisen. Der mit Baryt gemengte Eisenstein, wie er am Harz ohnweit der Königshütte und in Sachsen bei Berggießhübel vorkommt, ist aber nur, wenn er höchst vorsichtig geschieden und in kleinen Mengen der Beschickung beigegeben wird, zum Verschmelzen zu gebrauchen.

Der Blutstein wird auch zum Poliren der Silber-, Gold- und Stahlwaaren benützt. Eisenoxyd mit Quarz oder Hornstein gemengt giebt den rothen Kieseleisenstein, der derb, blut-, auch bräunlichroth auf dem Harze bei Lerbach, Ilefeld ꝛc. vorkommt und auf Eisen benutzt wird. Er geht für sich strenge im Hohofen.

Eisenoxyd mit Thon oder thonigen Fossilien gemengt giebt rothen Thoneisenstein.
— — Kalk — kalkigen — — giebt rothen Kalkeisenstein.
— — Mergel oder mergelartigen Fossilien gemengt, giebt rothen Mergeleisenstein.

Der rothe Thoneisenstein kommt dicht (jaspisartiger Thoneisenstein) und stänglich, letzterer in der Nähe von Erdbränden und in teinkornig rund abgesonderten Stücken, auf Lagern und Gängen in Flötzgebirgen vor, auf dem Harz, in Böhmen ohnweit Beraun; eben so der Kalk- und Mergel-Rotheisenstein, ersterer vorzüglich im Kalkgebirge ohnweit Wasseralfingen im Würtembergischen, er wird wegen seiner Leichtflüssigkeit von den Hüttenleuten gern gesehen, und giebt sehr gutes Stabeisen, wenn er nicht mit Eisenkies verunreinigt ist. Man muß ihn wohl von dem körnigen Thoneisenstein (siehe unten) unterscheiden.

Zu §. 1652. Hausmann unterscheidet (Gilberts neue Annalen der Physik S. 1—40.)

a.) Eisenoxydhydrat mit dem Minimum } von Wasser
b.) „ „ „ „ „ Maximum }

In dem gewöhnlichen Eisenoxydhydrat enthält das Eisenoxyd zweimal so viel Sauerstoff als das Wasser. a.) Ist der Brauneisenstein; er kommt vor als Rubinglimmer (Gothit, Lepidocr.), krystallinisch in zart gestreif-

ten Blättchen, angeflogen, von blättriger Textur, durchscheinend, stark und diamantartigglänzend, röthlich braun, bei durchfallendem Lichte hyazinthroth; als schuppigfaseriger Brauneisenstein (Lepidokrokit) kugelig, nierenförmig, traubig, Textur aus einander laufend, schuppig, faserig, als faseriger Brauneisenstein (brauner und schwarzer Glaskopf) in Afterkrystallen nach Kalk und Flussspath, als dichter Brauneisenstein (schlackiger Brauneisenstein, Stilpnosiderit) nieren- und röhrenförmig, als Brauneisenocher (ocheriger Brauneisenstein) erdig, uneben, etwas abfärbend; als brauner Thoneisenstein derb, zum Theil in krummschaaligen Absonderungen, wachsartig schimmernd, häufig matt; als Umbra derb, Bruch muschlich, durch den Strich Wachsglanz erlangend, leber- und kastanienbraun, stark an der Zunge hangend. Man findet Brauneisenstein auf Gängen im ältern Gebirge, noch häufiger in liegenden Stöcken der Flötzgebirge als im Würtenbergischen, im Siegenschen, im sächsischen Erzgebirge, am Harz in Oberschlesien, in England ꝛc. Brauneisenstein und brauner Thoneisenstein kommen unter diesen Arten am häufigsten vor und werden von den Hüttenleuten wegen ihres Mangangehaltes, auch weil sie selten dem Eisen nachtheilige Bestandtheile mit sich führen, gern verschmolzen.

b.) Ist der Gelbeisenstein. Faserig, dicht, ocherich, schlackig, (gelber Ocher) von ochergelber Farbe, bricht auf Lagern und Nestern im Steinkohlen-Quadersandstein und Muschelkalk, dann im Flötztrapp Gebilde, zu Nassau, am Harz, in den Niederlanden ohnweit Namür. Gelber Thoneisenstein, ein Gemenge mehr und weniger innig von Gelbeisenocher und Thon, oft auch von Sand. Schalig (Eisenniere, Adler- oder Klapperstein) in Lehm und Thonlagern meist an der Oberfläche der Berge; Körnig (Bohnenerz und Linsenerz) in mächtigen Lagern und Putzen, im Liassandstein unter dem Jurakalk, vorzüglich bei Wasseralfingen im Würtenbergischen, bei Eichstädt in Baiern ꝛc.

Klaproth fand im Bohnenerz aus dem Högau

Und da beim Auflösen des Minerals in Salzsäure der größte Antheil Alaunerde sich mit aufgelöst hatte, glaubt B., daß die Alaunerde im Zustande des Hydrats darin vorhanden gewesen seyn muß. Das von Walchner untersuchte Bohnenerz bestand aus kieselsaurem Eisenoxydul und Alaunerdehydrat und enthielt 20,85 Kieselerde, 61,61 Eisenoxydul, 8,58 Alaunerde, 8,18 Wasser (s. Karstens Archiv für Bergbau ꝛc. 18.) und gehört zu den kieselsauren Eisenverbindungen.

Von dem zum Eisenoxydhydrat gehörigen Raseneisenstein, der indeß nicht selten eine dreifache Verbindung von Eisenoxyd, Kieselsäure und Wasser ist, die außerdem mit Kalk, Thon, Sand und andern Stoffen mechanisch gemengt seyn kann, unterscheidet man 3 Arten, als Morasterz, Sumpferz und Wiesenerz. An das Wiesenerz schließt sich das Phosphorerz (Limonit) an. Die ganze Gattung des Raseneisensteins ist ein Produkt der aufgeschwemmten Gebirge; die Bildung desselben dauert deshalb noch immer fort.

Das Morasterz von gelblich brauner, ziemlich lichter Farbe kommt zerreiblich vor, in durchlöcherten mit Wurzeln durchwachsenen Massen, sehr scherartig und ist die niedrigste Stufe (neueste Formation) dieses Erzeugnisses.

Das Sumpferz von ziemlich dunkler, gelblich brauner Farbe in kleinen unbestimmt eckigen Stücken ist schwerer als das Morasterz, in welches es einerseits, so wie anderseits in das Wiesenerz übergeht.

Wiesenerz. Von dunkler gelblichbrauner ins bräunlich Schwarze übergehender Farbe, bricht derb, in rundlichen Körnern; sein Bruch ist muschlich und wenig glänzend (Wachsglanz); es scheint die älteste Art dieser Gattung zu seyn.

Der Raseneisenstein kommt im aufgeschwemmten Lande, im Thon und Sand mit Blaueisenerde ꝛc. vor, vorzüglich in der Mark Brandenburg, der Lausitz, in Polen, Schweden ꝛc. Er wird häufig benutzt. Das daraus erzeugte Roheisen enthält aber Phosphoreisen, aus welchem nur ganz eingeübte Frischer ein tadelloses Stabeisen bereiten können. Metallurgen, welche behaupten, daß es unmöglich sey, aus bloßem Wiesenerzroheisen gutes Stabeisen zu erzeugen, kann man vom Gegentheil auf mehrern gut eingerichteten Hütten Deutschlands, wo dergleichen Roheisen verfrischt wird, überführen.

Pfaff giebt folgende Analyse von 2 Raseneisensteinen (Schweigg. Journal Bd. 27 S. 79).

	1. Variet.	2. Variet.
Eisenoxydul . .	72,99	— 79,4
Manganoxyd .	6,00	— 3,6
Kieselerde . .	14,4	— 11,5
Alaunerde . .	0,8	— 4,3
Phosphorsäure .	6,6	— 4,1
Wasser	0,4	— 0,1
	101,1	1,03

Zu §. 1660. Der Magneteisenstein kommt außerdem im Königreich Sardinien, auf Korsika, in Tyrol, Salzburg, Steyermark, Ungarn, im Riesengebirge, in Niederschlesien, zu Bergaicshübel im Königreich Sachsen (da zuweilen mit Rotheisenstein gemischt) im sächsischen Erzgebirge ꝛc. vor.

Nach Berzelius besteht der Magneteisenstein aus

1 Atom Oxydul 1 „ „ Oxyd	} er müßte sonach aus	30,99 Oxydul 69,01 Oxyd	} zusammengesetzt seyn.

Auch giebt es, wie Berthier zeigte, magnetische Bohnenerze. In dem gewöhnlichen Bohnenerze von Saint-Dizier, (Mosel-Departement) fand derselbe 10 Proz. magnetische Körner, welche äußerlich vom Bohnenerz sich nicht unterscheiden. Bei der chemischen Untersuchung fand man darin Eisenoxyd gemengt mit thon- und kieselsaurem Eisenoxydul und zwar in folgenden Verhältnissen:

	Bohnenerze von Chatillon	Bohnerze von Nancy.
Eisenoxydul	15,3	15,7
Kieselerde	2,0	4,6
Thonerde	7,0	5,9
Thon und Quarz	2,0	2,4
Eisenoxyd	67,3	70,0
Wasser	6,4	1,6
	100,00	99,3
Mit 3 Proz. kohlensaurem Kalk im Kleinen geschmolzen gaben diese Roheisen	60,4	59,0

Wird dieses Bohnenerz in verschlossenen Gefäßen geglüht, so verliert es seine magnetischen Eigenschaften. Es giebt indeß auch magnetische Bohnenerze, die selbst nach dem Glühen noch magnetisch sind; ersteres enthalten größtentheils eine ansehnliche Menge Manganoxyd.

Selbst Titan fand Berthier im magnetischen Bohnenerz von Chatillon.

Nach Koch (siehe dessen Beobachtungen über krystallinische Hüttenprodukte) verwandeln sich Eisenplatten, welche über 6 bis 10 Jahre unter dem Gehlstein des Hohofens zur Abhaltung der Feuchtigkeit gelegen haben, völlig in krystallinisches Magneteisen um; ebenso findet diese Umänderung an der untern Seite der Frischböden, die mit Wasserdampfen in Berührung kommt, statt.

§ 1278. Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist außerordentlich

§. 1686. Zur Bestimmung des Kohlengehaltes des Roheisens hat Berthier (Karstens Metallurgie Bd. 4) vorgeschlagen das Roheisen in Feilspäne zu verwandeln, eine bestimmte Menge davon in eine flache Porzellanschaale zu bringen und mit reiner sehr verdünnter Essigsäure zu übergiessen. Es entsteht sogleich eine Entwickelung von Wasserstoffgas, die aber aufhört, wenn man die Säure in ein anderes Gefäß abgießt, weil sich das Eisen dann auf Kosten der Luft weiter oxydirt, besonders wenn es immer mit Wasser feucht erhalten wird. Die Feilspäne rosten bald so fest zusammen, daß sie mit einer Reibkeule zerrieben werden müssen. Dann schüttet man die zurückgesetzte Essigsäure wieder auf, rührt das Gemenge um, gießt die Säure wieder ab, und läßt die Späne abermals 2 Tage lang ruhig an der Luft stehen. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis sich alles Eisen vollständig oxydirt hat. Berthier glaubt, da die Oxydation weder durch die Säure noch durchs Wasser, sondern durch den Sauerstoff der Luft bewirkt wird, daß sich nur wenig Wasserstoff entwickelt, und daher der Kohlengehalt des Eisens ziemlich genau gefunden werden müsse. Nach Verlauf von 8 Tagen ist die Oxydation erfolgt, wenn man nicht mehr als 10 Grammen Roheisen zur Untersuchung anwendet. Es wird dann der Inhalt beider Schaalen zusammengegossen und etwas reine Salzsäure hinzugefügt, welche nur dann noch etwas Wasserstoffgas entwickelt, wenn die Oxydation des Eisens nicht vollständig erfolgt seyn sollte. Das oxydirte Eisen wird mit der Säure digerirt und bis zur Trocknis abgedampft, der Rückstand mit ganz diluirter Salzsäure versetzt, welche Kohle und Kieselerde zurückläßt. Das Verhältniß beider findet sich, wenn man das Gemenge stark trocknet, das Gewicht desselben bestimmt, alsdann die Kohle verbrennt und aus dem Gewicht der erhaltenen Kieselerde das der verbrannten Kohle berechnet.

In dem Edinburgh. philos. Journal Nro. 14 wurde dieselbe Methode schon früher vorgeschlagen, um den aus Gußeisen abgeschiedenen Graphit zu zerlegen.

Vauquelin behandelte das Roheisen, um dessen Kohlengehalt zu bestimmen, mit frischer schwefelsäurefreier, konzentrirter schweflichter Säure; hierbei bildet sich unterschweflichtsaures Eisen, und die Kohle bleibt, da die schweflichte Säure kein Kohlenwasserstoffgas bildet, vollständig zurück.

Zu S. 63 Zeile 5. Das weiße Roheisen enthält, wie Karsten zuerst zeigte, die größte Menge Kohlenstoff, indeß niemals über 5,3 Proz. Dieses Roheisen enthält gerade 1 At. Kohle auf 2 At. Eisen.

Zu S. 63 Zeile 7. Das kohlenstoffreiche Eisen nennt Karsten Polykarburet und nimmt an, daß weißes Roheisen davon mehr als graues enthalte; glaubt auch, daß viele graue Roheisenarten kein Polykarburet führen und die Kohle sich darin blos in zwei Zuständen, nämlich gleichmäßig mit der ganzen Masse verbunden und in ungebundenem Zustande (als Graphit) mechanisch beigemengt befinde. Die Untersuchungen zur Bestimmung des Kohlengehaltes gaben folgende Resultate:

In 100 Theilen grauem Roheisen.	befinden sich		
	gebundene Kohle.	ungebundene Kohle, oder Graphit.	Gesammte Kohlengeha
Von der Gaynerhütte bei Koblenz, bei Holzkohlen aus Brauneisenstein erblasen .	0,89	3,71	4,6
Aus dem Siegenschen bei Holzkohlen aus Brauneisenstein mit einem Zusatz von Spatheisenstein erblasen	1,03	3,62	4,65
Von Malapane (Oberschlesien) aus Spharosiderit bei Holzkohlen erblasen	0,75	3,15	3,9
Von der Königshütte (Oberschlesien aus schrigem Brauneisenstein bei Koke erblasen	0,58	2,57	3,15
Eben daher von einem weniger hitzigen Gange des Ofens	0,95	2,70	3,65

K. u.

Capitel III.

Zinn; binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Zinn.

(Lat. Stannum. Franz. Étain.)

1750. Das Zinn war schon in den frühesten Zeiten bekannt; es erklärt sich dieses auch aus der Beschaffenheit seiner Minern, welche, da sie gewöhnlich reines Zinnoxyd sind, äußerst leicht mittelst Kohle bei etwas höherer Temperatur reduzirbar sind. Das Zinn wurde von den alten Chemikern Jupiter genannt und seine Eigenschaften, sowie seine wichtigsten Verbindungen schon ziemlich genau von ihnen untersucht. Das chemische Verhalten des Zinns hat große Ähnlichkeit mit dem des Titans, übrigens aber unterscheiden sich beide im reinen Zustande wesentlich von einander. Alle Zinnverbindungen sind mit den entsprechenden Titanverbindungen isomorph.

Das Metall ist weißer als Silber, aber bei reflectirtem Lichte erscheint es etwas gelblich; zerstört man vollends das weiße größtentheils von seiner Oberfläche reflectirte Licht, so erscheint es messinggelb. Das Zinn hat etwas Geruch und Geschmack, vorzüglich wenn man es reibt; es wiegt nach Brisson und Kupfer 7,291 und gewalzt steigt das spezif. Gewicht auf 7,299. Es ist sehr hämmerbar und kann unter dem Hammer zu sehr dünnen Blättern (Zinnfolie) ausgedehnt werden. Zähigkeit besitzt es wenig und läßt sich deshalb nicht in Draht ziehen; auch ist es sehr weich und gar nicht elastisch.

Dieses Metall schmilzt nach Guyton-Morveau bei 230°, nach Lampadius bei 219° und nach Crighton

bei 228°; die letzte Angabe ist wohl die richtigste. Wird es in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so erscheint es durchaus feuerbeständig; geht aber ein Luftstrom über das geschmolzene Metall hinweg, so verdampft es etwas.

Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Zinn in Rhomboedern, welche besonders schön hervortreten, wenn man das geschmolzene und nur zur Hälfte bereits wieder erkaltete Metall ausgießt, wie dieß beim Wismuth geschieht. Wird eine Zinnstange gebogen, so hört man ein eigenthümliches Geräuch, das Knirschen oder Schreien; je reiner und krystallinischer das Metall ist, desto mehr tritt diese Eigenschaft hervor, verliert sich aber nach und nach durch wiederhohltes Biegen fast gänzlich. Vermöge der krystallinischen Structur des Zinns eignet sich dasselbe besonders zur Hervorbringung des Metallmors (moiré metallique); man behandelt nämlich die Oberfläche mit einer Säure, wodurch das krystallinische Gefüge des Metalls sichtbar wird. Proust, der diese Thatsache zuerst beobachtete, überzeugte sich aber, daß schon die Anwesenheit einiger Prozente Blei diese Eigenschaft zerstört, oder daß wenigstens nur kleine krystallinische Knötchen statt schönem Mor erscheinen.

Das käufliche Zinn kann mehrere fremdartige Metalle enthalten, nämlich Arsenik, Antimon, Wismuth, Kupfer, Eisen, Blei und Zink, und dann ist es spezifisch schwerer als das

ch andern Farben mit dem Pinsel aufgetragen. Wenn rocken ist, hat es das Ansehen einer gewöhnlichen grünen sserfarbe, allein durch Politen mit dem Achat nimmt es nen Metallglanz an, und verliert diesen Stich ins Grüne. rzieht man es nachher mit einem farblosen oder durchigen gelben Firniß, so gleicht es einem Silber- oder Goldrzug. Man verzinnt gewöhnlich das Eisen auf diese ise, welches eine schöne Politur annimmt, wenn das Zinn zubereitet worden; sind aber die Zinnkörnchen etwas zu ß, so läßt es sich nicht gut poliren, hat man dagegen zu nig Vogelleim genommen, so bröselt sich die Masse ab. so überzogenen Gegenstände widerstehen sehr gut der wirkung der Luft.

1751. Das Zinn hat zweierlei Oxydationsstufen. Das ydul ist eine schwache Basis und das Oxyd eine schwache ure. In gewöhnlicher Temperatur wirkt die atmosphäche Luft nicht auf das Zinn, dagegen oxydirt es sich schnell erhitzten Zustande und bildet Oxydul, so lange nämlich s Metall noch nicht gänzlich verbrannt ist; ist alles Mel aber verschwunden, so verwandelt sich das Oxydul allhlig in Oxyd bei fortgesetzter Erhitzung.

Das Zinn zersetzt das Wasser nur in der Rothglühhitze o verwandelt sich dann in Oxyd. Es zersetzt auch unter twirkung mehrerer Säuren das Wasser, wobei sich dann ydul bildet und Wasserstoff entweicht. Das sich entbinde Wasserstoffgas hat einen eigenthümlichen Geruch, der bl von etwas Arsenikwasserstoffgas herrühren mag. Die lpetersäure wirkt, je nach ihrer Konzentration, sehr verjiedenartig auf das Zinn. Sehr schwache Säure löst die- Metall auf und bildet damit Oxydul- und Oxydsalz. die Säure dagegen konzentrirt, so bildet sich nur Zinnyd, wobei sich Stickstofoxyd und Oxydul oder Stickstoff bindet; zugleich wird das Wasser zersetzt und Ammoniak eugt, indem der Stickstoff mit dem Wasserstoff desselben sich reinigt. Die verdünnte Schwefelsäure wirkt sehr schwach f das Zinn ein; konzentrirt aber äußert sie nur eine Wirng unter Beihilfe der Wärme; sie zersetzt sich dann zum heil und es bildet sich schwefelsaures Zinnoxyd. Die liquide

schweflichte Säure bildet mit Zinn unterschweflichtsaures Zin
oxydul. Die Salzsäure löst dieses Metall vorzüglich in d
Wärme schnell auf und bildet Chlorür damit. Sehr kräft
wirkt das Königswasser darauf ein und bildet Chlorid. D
Erfolge dieser Reaktion sind verschieden. Herrscht die Sal
säure vor, so erzeugen sich bloß Chloride, ist aber die Sa
petersäure vorherrschend, so erhält man neben den Chloride
auch Oxyd. Die Phosphor- und Arsenikſäure wird dur
das Zinn zersetzt. Vegetabilische Säuren wirken nur sch
schwach darauf ein.

Die Alkalien bewirken vermöge ihres Strebens, sich m
Zinnoxyd zu verbinden, die Oxydation dieses Metalls. I
Luft zugleich anwesend, so geschieht die Oxydation auf K
sten des Sauerstoffs derselben; findet dagegen die Einwi
kung bei Ausschluß derselben Statt, so wird das Wasser ze
setzt und man erhalt Wasserstoffgas. Die oxydirenden Sal
greifen das Zinn heftig an. Salpetersaures Kupfer bei gewöh
licher Temperatur mit einem Zinnblättchen in Berührung g
bracht, oxydirt dieses schnell selbst unter Lichtentwicklun
Man nimmt das Salz als Pulver, streut es auf die Foli
befeuchtet durch einige Tropfen Wassers und wickelt dassell
ein; die Reaction beginnt nun sogleich. Salzsaures Amm
niak wird in der Wärme durch das Zinn ebenfalls zersetz
Proust, der diese merkwürdige Reaction beobachtete, fan
daß Wasserstoff und Ammoniak sich dabei entbindet; dab

absorbirt, an der Luft erhitzt Sauerstoff und glimmt gleich einem Schwamm. Es besteht aus 1 At. Zinn = 739,29 und 1 At. Sauerstoff = 100 und enthält in 100 Thl. 88,06 Z. und 11,94 S.

In Ätzkali und Ätznatron löst es sich leicht auf. Wird die Auflösung zwölf bis vierzehen Tage sich selbst überlassen, so setzt sich daraus nach Proust krystallinisches Zinn ab und es bleibt zinnsaure Pottasche in der Auflösung. Die Säuren lösen das Zinnoxydul auf, vorzüglich leicht aber dessen Hydrat. Man stellt das Oxydul rein dar, indem man das Hydrat rothglüht. Das Oxydulhydrat ist weiß; getrocknet erhält es sich an der Luft unverändert, feucht aber absorbirt es deren Sauerstoff. Man bereitet es durch Fällen des Zinnchlorürs mittelst kohlensauren Kalis oder Natrons. Die Kohlensäure entweicht und das Hydrat des Oxyduls fällt nieder. Bei 80° kann es getrocknet werden, ohne sich zu verändern; allein bei 100° zersetzt es sich. Glüht man es in einer Kohlensäureatmosphäre roth, so verwandelt es sich in reines Oxydul.

Das Zinnoxydul für sich wird nicht angewendet, wohl aber dessen Salze.

Zinnoxyd oder Zinnsäure.

(Synon. Zinnasche. Lat. Stannum oxydatum, Acidum stannicum. Franz. Deutoxide ou peroxide d'étain, Acide stannique.)

1753. Das reine geglühte Zinnoxyd ist weiß, zuweilen erscheint es auch gelblich, dann enthält es aber Eisenoxyd. Durch Erhitzen wird es dunkler und färbt sich allmählig gelb und zuletzt sogar braun; beim Erkalten jedoch verliert es diese Farbe wieder und wird weiß. Es ist unschmelzbar; sein spez. Gew. ist nach Boulay 6,78 bis 6,9.

Dieses Oxyd verbindet sich leicht mit den Basen und spielt sonach die Rolle einer Säure; sehr schwierig geht es dagegen Verbindungen mit den Säuren ein, namentlich wenn es zuvor geglüht worden. Auf trocknem Wege verbindet es sich stets mit den Alkalien. Wir stellen es deshalb zu den

schwachen Säuren. Es ist zusammengesetzt aus 1 At. Zinn = 735,29 und 2 At. Sauerstoff = 200, somit enthalten 100 Thl. 78,62 Z. und 21,38 S.

Man erhält das Zinnoxyd am wohlfeilsten durch Glühen des Zinns an offner Luft, und dann heißt es Zinnasche. Will man dieses Oxyd noch reiner darstellen, so erhitzt man ein Gemenge von Quecksilberoxyd und Zinnamalgam bis zur Rothglut; hierbei verflüchtigt sich das Quecksilber und die Zinnsäure bleibt rein zurück. Auch durch Erhitzen des Zinnoxydhydrates läßt sich das Oxyd darstellen. Dieses Hydrat enthält 2 At. Wasser und besteht in 100 aus 89,3 Zinnoxyd und 10,7 W. Es ist ganz weiß und leicht zersetzbar in der Hitze. Man bereitet es, indem man Zinn durch überschüssige verdünnte Salpetersäure behandelt und dann abdunstet, wobei es als ein weißer körniger Rückstand bleibt. Auch durch Fällung des Zinnchlorides vermittelst Ammoniak oder überschüssigen kohlensaurem Natron läßt sich dieses Hydrat darstellen. Jede dieser Bereitungsarten liefert aber ein mit verschiedenen Eigenschaften begabtes Oxyd. Berzelius stellte hierüber genaue Untersuchungen an, welche viel Licht über sehr wichtige Punkte der chemischen Geschichte des Zinns, so wie über die Bereitung der in der Färberei angewendeten Zinnauflösungen verbreiten.

1754. Das durch Salpetersäure dargestellte Zinnoxyd,

[redacted]

gebildete zinnsaure Salz durch überschüssig zugefügte Salzsäure zersetzt.

Das durch Ammoniak gefällte Oxyd löst sich leicht in Salpetersäure auf, aber die erhaltene Auflösung trübt sich schon bei 50°; sie trübt sich jedoch nicht so leicht durch Erwärmung, wenn sie salpetersaures Ammoniak enthält. Sich selbst überlassen, wird sie auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit trübe; doch auch in diesem Falle verhindert die Anwesenheit des salpetersauren Ammoniaks die Trübung. Dieses Oxyd löst sich leicht in Salzsäure auf und die Auflösung trübt sich beim Erhitzen nicht, so wie auch ein Säureüberschuß nun keine Fällung erzeugt.

1755. Das Zinn kommt in der Natur nur als Oxyd und als ein Doppelsulphurid von Zinn und Kupfer vor, und zwar immer in den ältesten Gebirgsformationen. Theils zeigen sich die Zinnerze in Gängen und stockförmigen Massen angehäuft, theils auch im Gebirge selbst zerstreut; man findet dieselben vorzugsweise in England, Sachsen, Böhmen und Ostindien. In Mexiko findet man auch sehr reines Zinnoxyd und zwar im aufgeschwemmten Lande. Frankreich hat gleichfalls Zinnminern aufzuweisen, allein sie sind nicht gewinnungsfähig; man fand deren in Piriac in der Bretagne, und Seifenzinn im aufgeschwemmten Lande an der Meeresküste. Auch im Departement Haute-Vienne hat man mehrere Zinngänge entdeckt.

Das Zinnoxyd kommt als Zinnstein in Gesellschaft mit arsenikhaltigem Schwefeleisen und Schwefelkupfer, mit Wolfram und Molybdän vor. Es ist rothbraun oder grünlich und hat bisweilen das Ansehen des Rutils- oder Titanoxydes, welches isomorph mit ihm krystallisirt. Am häufigsten ist es undurchsichtig, zuweilen aber auch durchscheinend. Im reinen Zustand würde es farblos seyn, allein etwas Eisen färbt es. Glüht man es mit Ätzkali, so verwandelt es sich in zinnsaures auflösliches Kali. Die Säuren greifen es nicht an, wodurch man in den Stand gesetzt wird, es von Substanzen zu scheiden, welche dadurch aufgelöst werden.

Es folgen hier Analysen von einigen Zinnsteinvarietäten:

	Von Altenrödt in Cornwallis (1).	Von Schlackenwald in Böhmen (1).	Von Merida (1).	Holzinn (3)	Von Finbo in Schweden. (4)
Zinnoxyd	99,00	99,5	95,0	91	93,6
Eisenoxyd	0,25	0,5	5,0	9	1,4
Manganoxyd	0,00	—	—	—	0,8
Kieselerde	0,75	—	—	—	—
Tantaloxyd	0,00	—	—	—	2,4
	100,0	100,0	100,0	100	98,3

Zinnchlorür.

(Synon. Chlorzinn im Minimum, salzsaures Zinnoxydul (mit Wasser), Zinnbutter. Lat. Stannum chloratum. Franz. Protochlorure d'étain.)

1756. Wird das Zinn mit kochender Salzsäure behandelt, so zersetzt sich diese Säure und verwandelt sich in Chlorür, indem sich stinkendes Wasserstoffgas entbindet. Die konzentrirte Auflösung liefert schöne nadelförmige Krystalle, welche Krystallwasser enthalten. Erhitzt man diese Krystalle in verschlossenen Gefäßen, so verlieren sie ihr Wasser und verwandeln sich größtentheils in wasserfreies Chlorür; hierbei zersetzt sich aber stets etwas Wasser und Chlorür, weshalb etwas Salzsäure und Zinnoxyd gebildet wird. Der größte Theil des Chlorürs verflüchtigt sich jedoch unverändert, wenn man die Retorte bis zur Rothglut erhitzt.

Dieses Chlorür schmeckt styptisch, ist schmelzbar und in

dung von Chlorid und Oxyd dieses Metalls. Diese Veränderung findet so rasch statt, daß wenn man Zinnchlorur in lufthaltigem Wasser aufzulösen versucht, sich die Flussigkeit augenblicklich trubt. Man muß deshalb das Chlorur gegen den Zutritt der Luft möglichst zu verwahren suchen. Das Zinnchlorür kann in ziemlich großen Octaedern krystallisiren; allein im Handel findet man es nur nadelförmig, weil die Auflosungen so stark eingedampft werden, daß sie beim Erkalten ganz erstarren und somit nur undeutlich krystallisiren. Es riecht eigenthumlich.

Im Handel ist diese Verbindung als Zinnsalz bekannt. In der Färberei wird es als Beitzmittel fur die violetten Farben angewendet, deren Glanz es sehr erhöht. Zur Bereitung des kassius'schen Goldpurpurs ist es ebenfalls erforderlich. Es besteht aus 1 At. Zinn = 735 und 2 At. Chlor = 442, oder es enthalt in 100 Thl. 62,5 Z. und 37,5 Ch.

Dieses Chlorur absorbirt sehr leicht noch mehr Chlor und wird dadurch in Chlorid verwandelt. Eine Menge Körper verwandeln es ebenfalls in Chlorid oder in Oxyd, entweder schon durch den einfachen Kontakt oder unter Mitwirkung der Warme. Z. B. die Eisenoxydsalze werden sogleich in Oxydulsalze verwandelt, wenn man sie mit Zinnchlorur zusammenbringt. Die blauen Kupferoxydsalze verwandelt es in Kupferchlorur; die Oxyde, Chloride und fast alle Salze des Quecksilbers verwandelt es in metallisches Quecksilber; mit Goldauflosung erzeugt es den Goldpurpur, der wahrscheinlich sehr fein zertheiltes Gold enthalt. Die Arsenikfaure wird dadurch in arsenichte Säure und endlich sogar in Arsenik verwandelt. Die Chromsaure wird in grünes Oxyd reduzirt; die Mangansaure und alle Manganoxyde verwandelt das Zinnchlorur in Oxydul. Die Molybdan- und Wolframsaure werden in blaue molybdänige Saure und Wolframunteroxyd verwandelt. Das Silberoxyd, die Antimonoxyde und das Zinkoxyd werden dadurch zu Metall reduzirt. Erhitzt man das Zinnchlorür mit Salpetersäure, so findet eine äußerst heftige Reaktion statt. Bei allen diesen Einwirkungen wird das Chlorur selbst in Chlorid verwandelt, indem es die Hälfte seines Zinngehaltes abgiebt, der selbst Chlorid bildet, wenn

die darauf reagirende Substanz Chlor enthält, oder der auch in Zinnoxyd übergeht, wenn der damit in Berührung gebrachte Körper Sauerstoff einschließt. Der Schwefel zersetzt dieses Chlorür, indem sich Doppelschwefelzinn und Zinnchlorid bildet.

Um das Zinnchlorür zu bereiten, setzt man ein Steinzeuggefäß mit granulirtem Zinn in ein Sandbad; man gießt etwas Salzsäure darauf und rührt die Zinnkörner um, damit sie möglichst mit der Säure und Luft in Berührung kommen. Nach einigen Stunden gießt man so viel Salzsäure nach, daß die ganze Menge vier Theile gegen 1 Thl. Zinn beträgt. *) Es entsteht eine lebhafte Wasserstoffgasentwicklung, die man durch allmähliges Erwärmen zu unterhalten sucht. Indem man nach und nach stärker erhitzt, bildet sich endlich eine konzentrirte, ganz gesättigte Auflösung von ungefähr 45°. Diese läßt man einige Stunden ruhig stehen, zieht die klare Flüssigkeit davon ab und läßt sie krystallisiren. Nach ein paar Tagen wird die Mutterlauge abgegossen und aufs Neue durch Abdampfen konzentrirt; liefert dieselbe durch wiederholtes Abdunsten keine Krystalle mehr, so verwendet man sie zur Darstellung des Chlorides. Zu welchem Endzwecke man einen Strom von Chlor bis zur vollständigen Sättigung durchleitet.

Das Zinnchlorür spielt die Rolle einer Säure. Apjon lehrte eine Verbindung kennen, welche aus 1 At. Zinn-

Zinnchlorid.

(Synon. Salzsaures Zinnoxyd. Libav's rauchender Geist. Lat. Stannum perchloratum. Franz. Bichlorure d'étain. Liqueur fumante de Libavius.)

1757. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine an der Luft weiße Dämpfe ausstoßende Flüssigkeit. Es ist farblos, durchsichtig und schwerer als Wasser, siedet bei 120° und läßt sich unverändert destilliren. Nach angestellten Versuchen ist die Dichtigkeit des Dampfes 9,2; der Rechnung zufolge wäre sie aber 8,99.

Das Zinnchlorid ist im Wasser vollkommen auflöslich und verbindet sich auch leicht damit, indem es ein Hydrat bildet, woraus sich die Entstehung der dicken Dämpfe erklären läßt. Dieser Umstand erklärt auch genügend, warum es beim Hinzufügen von etwas Wasser plötzlich erstarrt und krystallinische Form annimmt. Man vernimmt im Vereinigungsmoment beider Körper eine Art Knistern; fügt man mehr Wasser hinzu, so löst sich die Masse auf. Dampft man das Zinnchloridhydrat ab, so verliert es anfangs einen Theil seines Wassers, später aber wird das noch rückständige Wasser zersetzt; es entbindet sich Wasserstoffgas und Zinnoxyd bleibt zurück. Außerdem aber erzeugt sich wieder viel Zinnchlorid. Diese Verbindung besitzt nicht die Eigenschaft Körper zu reduziren wie das Zinnchlorür, es reagirt deshalb nicht auf die Eisenoxyd- und Quecksilbersalze ꝛc.; ebensowenig färbt oder fället es die Goldauflösung purpurn. Es besteht aus 1 At. Zinn = 735 und 4 At. Chlor = 884 oder enthält in 100 Thl. 45,5 Zinn und 54,5 Ch.

Ehedem stellte man es durch Destillation eines Gemenges von 2 Thl. pulverisirtem Zinnamalgam und 4 Thl. Quecksilbersublimatpulver dar. Ein Antheil Zinn legirt sich mit dem Quecksilber und bleibt in der Retorte, während ein anderer Antheil sich mit Chlor vereinigt und in die Vorlage übergeht.

Jetzt bereitet man es, indem man trocknes Chlor über fast rothglühendes Zinn streichen läßt. Zu diesem Endzweck

richtet man eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre oder einen tubulirten Ballon vor und läßt das Chlorgas durchgehen, um es zu trocknen. Von da aus leitet man es über das erhitzte Zinn, welches sich nach und nach damit verbindet und Zinnchlorid bildet, das in die an die Retorte angelegte tubulirte Vorlage geht und sich daselbst verdichtet. Das so bereitete Zinnchlorid ist stets gelb und enthält Chlor aufgelöst. Man digerirt es einige Tage lang mit Zinnfeilspähnen und destillirt nachher vorsichtig, um das möglicherweise darin vorhandene Chloreisen nicht auch zu verflüchtigen.

Das aufgelöste Zinnchlorid ist leichter zu bereiten. Man läßt einen Strom Chlor in eine Zinnchlorürsolution streichen und fährt damit so lange fort, bis die Auflösung eine Goldsolution nicht mehr färbt; hierauf wird die Masse hinreichend konzentrirt. *)

1758. Man stellt das Zinnchlorid noch einfacher und leichter durch Königswasser dar, allein da dieses Verfahren gewöhnlich nur zu technischem Behufe angewendet wird, so soll später davon die Rede seyn.

Lange schon ehe man wußte, auf welche Weise das Königswasser auf das Zinn einwirkt, bereitete man in den Färbereien Zinnauflösungen zum Scharlachfärben mittelst verschiedener Gemenge, die als eine Art von Königswasser anzusehen sind. Diese Gemenge können füglich in vier Abtheilungen gebracht werden.

1.) Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure.
2.) Gemenge von Salpetersäure und Salmiak.
3.) Gemenge von Salpetersäure und Kochsalz.
4.) Gemenge von Salzsäure und Salpeter.

Zuweilen vereinigt man diese Gemenge mit einander. Das Produkt würde stets Zinnchlorid seyn, wenn man die Stoffe im erforderlichen Verhältniß nähme. Dieses Chlorid aber kann eine Verbindung entweder mit dem Kochsalz oder dem Salmiak bilden, was bei der Anwendung einen Unterschied macht und weshalb auch die Vorschriften mit reiner Säure oder mit beigemengtem Salze scharf von einander zu trennen sind. In einigen Gemischen findet sich ein Überschuß von Salpetersäure und dann bildet sich auch salpetersaures Zinn. Meistens aber ist zu wenig Salpetersäure vorhanden und dann erhält man immer Zinnchlorür. Der eigentliche Charakter der Zinnkomposition ist das gleichzeitige Vorhandenseyn von Zinnchlorür und Chlorid. Diese kann also enthalten

Zinnchlorid,
Doppelchloride von Zinn und Natrium oder
Zinnchloride mit Salmiak verbunden,
Salpetersaures Zinnoxydul,
Zinnchlorür.

Für die verschiedenen Fälle, in welchen die Zinnkomposition angewendet wird, hat man die Vorschriften dazu näher anzugeben, denn zu jedem besondern Zweck hat man eigene Kompositionen nöthig.

Wir sind überzeugt, daß man statt der gewöhnlichen Zinnkomposition ein Gemenge nehmen könnte, welches sich immer auf dieselbe Weise bereiten ließe und mithin immer gleiche Beschaffenheit haben müßte. Man würde zu dem Ende eine bestimmte Menge Zinn in Salzsäure auflösen und nachher ein berechnetes Quantum Chlor hinein streichen lassen, welches einen Theil des Chlorürs in Chlorid verwandelte. Damit diese Auflösung unveränderlich bliebe, würde man sodann nur Salmiak hinzufügen dürfen.

Das Zinnchlorid kann viele Doppelchloride bilden. Nur eines derselben ist näher untersucht worden. Apjon fand

bei einem Färber Krystalle aus Zinnchlorid und Salmiak zu gleichen Atomen mit einander verbunden Es waren reguläre Octaeder, welche an der Luft sich nicht veränderten und im kalten Wasser sich auflösten. Die Auflösung röthete das Lakmus und trübte sich beim Kochen. Mit Cochenille giebt sie ein schönes Scharlachroth.

Bromzinn. (Bromures d'etain.)

1759. Kommt das Zinn mit Brom in Berührung, so verbrennt es und bildet damit Zinnbromid. Dieses ist weiß, leicht schmelzbar, flüchtig und raucht an der Luft etwas. Im Wasser löst es sich ohne merkliche Erwärmung auf. Von der Schwefelsäure wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen, sondern schmilzt nur und sinkt darin unter. Die Salpetersäure zersetzt es und macht das Brom daraus frei. Es besteht aus 1 At. Zinn = 735 und 4 At. Brom = 1956.

Löst man Zinn in Bromwasserstoffsäure auf, so entbindet sich Wasserstoff und Zinnbromür wird gebildet. Dieses ist auflöslich und kann durch Abdampfen in starrer Form erhalten werden. Es besteht aus 1 At. Zinn = 735 und 2 At. Brom = 978.

Jodzinn. (Jodures d'étain.)

1760. Läßt man Joddämpfe über erhitztes Zinn streichen, so erhält man Zinniodid, eine schmelzbare, im Striche

ippirten Nadeln. Boulay fand darin 1 At. Zinn = 735) 2 At. Jod = 1566.

In feuchter Luft verwandelt sich das Zinniodür in inoxyd und Jodwasserstoffsäure. Es spielt die Rolle einer äure und vereinigt sich mit basischen Jodiden zu eigenthüm-hen Salzen, welche Boulay untersucht hat. Diese Dop-liodide bilden sich entweder durch direkte Vereinigung des nniodürs mit Jodalkalimetallen, oder indem man Zinniodür it überschüssigem alkalischen Jodid behandelt.

Einfach-Schwefelzinn. (Protosulfure d'étain.)

1761. Es ist grau metallisch glänzend und erscheint in ahligen, nadelförmigen Krystallen. In der Rothglut schmilzt . Man bereitet es durch direkte Vereinigung der Bestand-eile, allein da es sich leicht mit Überschuß von Zinn ver-ndet, so läßt es sich bei der ersten Operation nur schwie-; rein darstellen. Erhitzt man ein Gemenge von Zinn und chwefel, so erglüht die Masse und ein Theil Schwefel ver-chtigt sich, indem ein Gemenge von Schwefelzinn und nn zurückbleibt. Dieser Rückstand wird pulverisirt mit iem Überschuß von Schwefel gemengt und aufs Neue er-it, bis das Schwefelzinn vollkommen schmilzt. Nun ist Verbindung rein. Auch durch Rothglühen des Doppelt-wefelzinns läßt sich das Einfachschwefelzinn darstellen.

Diese Verbindung wird im Feuer nicht weiter zersetzt; der Luft erhitzt verwandelt sie sich in schweflichte Säure d Zinnoxydul oder Oxyd. Durch Behandlung mit Schwe-in der Rothglühhitze wird es Anderthalbschwefelzinn. er Quecksilbersublimat verwandelt es in Zinnchlorür und usivgold, indem das Quecksilber frei wird. Die Salzsäure t dasselbe auf und bildet Schwefelwasserstoff und Zinn-lorür. Daraus ergiebt sich, daß das Schwefelzinn aus At. Zinn = 735 und 1 At. Schwefel = 201 besteht.

Dieses Schwefelmetall ist nicht sauer, wenigstens geht keine bemerkenswerthe Verbindung mit den alkalischen chwefelmetallen ein. Das hydratische Schwefelzinn erhält

man durch Vermischen eines einfachen Schwefelalkalimetalls mit einer Auflösung von Zinnchlorür. Der Niederschlag ist chokoladebraun und sehr charakteristisch für alle Zinnoxydulsalze.

Anderthalb-Schwefelzinn. (Sequisulfure d'étain.)

1762. Berzelius machte zuerst auf dieses Sulfurid aufmerksam, welches bisher die Chemiker immer mit dem Doppelsulfurid verwechselten. Es ist dunkelgrau, metallisch glänzend. Im starken Feuer entbindet sich Schwefel daraus und es bleibt dann Einfachschwefelzinn zurück. Durch Salzsäure wird es angegriffen und es bildet sich damit Schwefelwasserstoff und Zinnchlorür, während zugleich viel Doppelschwefelzinn zurückbleibt. Es verhält sich demnach wie das Anderthalbschwefeleisen und besteht aus 2 At. Zinn = 1470 und 3 At. Schwefel = 603.

Berzelius bereitet es, indem er das Einfachschwefelzinn mit dem Drittel seines Gewichtes Schwefel mengt und so lange rothglüht, bis kein Schwefel mehr fortgeht. Da das Gemenge Schwefelüberschuß enthält, so ist klar, daß Doppeltschwefelzinn entsteht, wenn es sich anders unter diesen Umständen bilden kann.

Doppelschwefelzinn. (Bisulfure d'étain.)

ösliches schwefelsaures Zinnoxyd verwandelt. Wird es dem doppelten Gewichte Salpeter gemengt und rothgeht, so ist die Zersetzung von einer gewaltsamen Explosion leitet.

Das Musivgold löst sich in Schwefelalkalimetallen auf, em sich ein Schwefelsalz bildet. Man benützt dieses Verhal-, um bei Analysen das Zinn vom Eisen, vom Mangan, wie überhaupt von denjenigen Metallen zu scheiden, welche ne in Schwefelalkalimetallen auflöslichen Sulfuride bil-. Man bringt die Oxydgemenge mit einem Überschuß n Schwefelalkalimetall zusammen, welches alle Oxyde in ılfuride verwandelt und das Zinnsulfurid dann auflöst, ne auf die übrigen zu reagiren. Das Musivgold ist so cht in diesen Sulfuriden auflöslich, daß es sich in schwewasserstoffsauren Schwefelverbindungen unter Schwefelsserstoff-Entbindung auflöst.

Das flüssige Ätzkali wirkt auf das Musivgold wie auf hwefelantimon; es löst nämlich in der Wärme diesen Kör: ruhig auf und färbt sich grünlich, indem sich ein Doppelfurid von Kalium und Zinn nebst zinnsaurem Kali bildet. eßt man nun Salzsäure hinzu, so erscheint das Musivgold eder, aber als Hydrat. Das Musivgold ist zusammengeit aus 1 At. Zinn = 735,29 und 2 At. Schwefel = 402,32 d enthält sonach in 100 Thl. 64,63 Z. und 35,37 S.

1764. Pelletier stellte viele Versuche über die Betung dieses Schwefelzinns an und zeigte, daß man es auf schiedene Weise erhalten kann. Die alten Chemiker beteten es mit Hilfe des Quecksilbers, indem sie davon, so e von Zinn, Schwefel und Salmiak gleiche Theile anwen:en. Man bildet zuerst aus Quecksilber und Zinn ein Amalm, pulverisirt dieses und mengt es nun mit dem Schwefel d Salmiak; das Gemenge wird in einen Schmelztiegel geicht und mit einem durchlöcherten Deckel bedeckt. Diesen egel setzt man nun sechs bis acht Stunden einem mäßigem uer aus, so daß sich der Salmiak gänzlich verflüchtigen kann. ıch Verlauf dieser Zeit findet man den Tiegel mit schönem, ystallinisch-schuppigem Musivgold angefüllt. Sollte die Temratur etwas zu hoch gewesen seyn, so würde sich etwas Musiv-

gold zersetzt haben und man hätte dann Einfachschwefelzinn als Rückstand. Wäre dagegen die Temperatur zu niedrig gewesen, so bliebe Schwefel und Salmiak mit dem Musingolde gemengt. Fast immer enthält die obere Schicht des Produktes diese beiden Substanzen in merklicher Menge; man hebt sie dann nur ab und wendet sie bei der nächsten Operation wieder an.

Die Theorie dieser Reaktion ist zwar etwas verwickelt, aber doch klar. Das Zinn zersetzt den Salmiak und bildet Chlorzinn, Wasserstoff und Ammoniak. Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Schwefel und erzeugt Schwefelwasserstoff, welcher sich wiederum mit dem frei gewordenen Ammoniak vereinigt. Es bildet sich also schwefelwasserstoffsaures Ammoniak und dieses reagirt auf das Chlorzinn, indem es wieder Salmiak erzeugt und Schwefelzinn bildet. Da das Letztere fein zertheilt ist und mit überschüssigem Schwefel zusammenkommt, so geht es in Doppelsulfurid über. Es ist selbst nicht unwahrscheinlich, daß das hydrothionsaure Ammoniak sich mit Schwefel vereinigt, um ein geschwefeltes hydrothionsaures Ammoniak zu bilden, welches unmittelbar in Folge seiner Reaktion auf das Chlorzinn das Doppeltschwefelzinn erzeugen kann. Das Quecksilber verflüchtigt sich als Zinnober, aber ohne bei dieser Reaktion besonders wirksam zu seyn; ganz unnütz ist es jedoch nicht, denn da es sich schwefelt, so kann es seinerseits wieder Schwefel an das Zinn abgeben, und aus

ein Gemenge von gleichen Theilen Zinnfeile, Schwefel und Salmiak sehr schönes Musivgold, wodurch bewiesen ist, daß das Quecksilber nicht so wesentlich ist, als man früher stets glaubte. Die aufgefangenen flüchtigen Produkte waren Salmiak, geschwefeltes hydrothionsaures Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Es geht daraus die Richtigkeit der oben aufgestellten Theorie hervor.

Ein Gemenge von gleichen Theilen Einfachschwefelzinn, Salmiak und Schwefel giebt dieselben flüchtigen Produkte und Musivgold. Berzelius behauptet, das Musivgold könne sich nur bei Anwesenheit von Salmiak bilden, welcher in der That auch immer ein Bestandtheil des Gemenges ist, das zur Bereitung des Musivgoldes angewendet wird. Um hierüber entschreiden zu können, müßte man die hier folgenden Versuche wiederholen, und untersuchen, ob sie Doppeltschwefelzinn, oder wie behauptet wird, nur Anderthalbschwefelzinn geben.

Destillirt man nach Proust ein Gemenge von Zinnchlorür und Schwefel, so verflüchtigt sich viel Zinnchlorid. Der Schwefelüberschuß sublimirt sich und man findet am Boden der Retorte eine lockere und glänzende Masse von Musivgold, wovon ein Theil selbst oben in Form von goldenen Blumen sich angelegt hat. Proust versichert, daß es wahres Musivgold gewesen, und doch befand sich in dem angewendeten Gemenge kein Salmiak. Dieses Verfahren würde sehr ökonomisch seyn. Der nämliche Chemiker fand, daß 100 Zinnoxydul und 50 Thl. Schwefel zusammen destillirt, schweflichtsaures Gas und einen Rückstand von 120 Thl. Anderthalbschwefelzinn liefern. Die Reaktion findet unter Erglühen statt.

Nach Pelletier giebt die Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Einfachschwefelzinn und Zinnober metallisches Quecksilber und Musivgold. Letzteres zeigt sich freilich nur in kleiner Menge und mit viel Einfachschwefelzinn gemengt. Dieses vorgebliche Musivgold könnte aber auch Anderthalbschwefelzinn seyn.

Pelletier arbeitete auch nach Bullions Vorschrift und wandte die Rückstände fehlgeschlagener Operationen an, indem er sie wie Einfachschwefelzinn behandelte, welches

wirklich das Hauptprodukt solcher Arbeiten ist, bei welchen zu starkes Feuer gegeben wurde. Er brachte das Gemenge in einen weiten Schmelztiegel und füllte diesen nur zum dritten Theil damit. In den Tiegel wurde ein an mehrern Stellen ausgeschnittener Deckel so eingesetzt, daß er noch einen Zoll von der Masse entfernt war. Zuletzt wurde der Tiegel noch mit einem gewöhnlichen Deckel verschlossen und mit etwas Thon lutirt. Zwischen beiden Deckeln befand sich nun ein Raum, in welchem sich die Salmiakdämpfe verdichten konnten. Um nun eine mäßige und gleichförmige Temperatur zu erhalten, wurde dieser Tiegel in einen größern gesetzt und der Zwischenraum mit Sand gefüllt. Der also vorgerichtete Apparat kam unmittelbar auf den Rost eines Ofens zu stehen und wurde darin acht bis zehen Stunden rothglühend erhalten. Glaubt man, daß die Operation beendigt seyn könnte, so nimmt man die Deckel ab und untersucht das Musivgold. Sollte das Feuer noch nicht stark genug gewesen seyn, so legt man die Deckel wiederum darauf und fährt fort zu feuern.'

Man wendet das Musivgold zum Bestreichen der Reibzeuge der Elektrisirmaschienen und bei der Dekorationsmalerei an, um die Bronze nachzuahmen. *)

Nicht zu verwechseln mit dem Musivgold ist das hydratische Doppeltschwefelzinn, welches ganz andere Eigenschaften besitzt. Es ist blaßgelb, zersetzt sich im Feuer und lie-

Chlorid keinen Säureüberschuß hat, so bildet sich reines Doppelschwefelzinnhydrat. Auch durch Fällung des Zinnchlorides mit aufgelösten Schwefelalkalien erhält man diese Verbindung.

Selenzinn. (Séléniure d'étain.)

1756. Selen und Zinn verbinden sich unter Wärmeentwicklung mit einander. Das Zinn schwillt auf, wird aber nicht flüssig, und man erhält eine graue metallisch glänzende Verbindung. Dieses Selenzinn entläßt sein Selen, in der Hitze leichter als irgend ein anderes Selenid. Die Verbindung schmilzt dabei nicht, das Selen verflüchtigt sich und das Zinn bleibt als Oxyd zurück, wenn man das Selenid an der Luft erhitzt hat.

Phosphorzinn. (Phosphure d'étain.)

1766. Schmelzt man ein Gemenge von gleichen Theilen feinen Zinnfeilspänen und saurem phosphorsaurem Kalk so lange in einem Tiegel bis die Masse vollkommen fließt, so erhält man nach Pelletier Phosphorzinn. Das Zinn oxydirt sich zum Theil auf Kosten der Phosphorsäure und der Phosphor verbindet sich dann mit dem andern Antheil des Zinns.

Das Phosphorzinn läßt sich hämmern, blättert sich aber leicht. Im frischen Schnitt hat es Silberglanz. Vor dem Löthrohr erhitzt verbrennt der Phosphor, und das geschmolzene Kügelchen überzieht sich mit glasiger Phosphorsäure. Nach Pelletier enthält diese Verbindung 12 Proz. Phosphor und ist sonach gebildet aus 2 At. Z. = 1470 und 1 At. Phosphor = 192.

Man kann dieselbe auch darstellen: 1.) wenn man Phosphorstückchen auf geschmolzenes Zinn wirft; 2.) indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Zinnfeile und phosphorsaurem Ammoniak zusammenschmelzt; 3.) oder durch Schmelzen des Zinns mit mikrokosmischem Salz (Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak). Die Temperatur darf bis zur anfangenden Rothglut, nicht aber darüber gehen.

Arsenikzinn. (Arséniure d'étain.)

1767. Man mengt Zinn und Arsenik und schmel in einem Tiegel, rührt dann wohl um und gießt die 9 aus. Die Legirung hat einen sehr starken Metallglan sehr spröde und läßt sich folglich leicht pulvern. In hö Temperatur verliert sie ohne Zweifel einen Theil ihres niks, weshalb ihre Zusammensetzung sehr veränderlich Es schien mir sehr schwierig zu seyn, das Arsenik mit Zinn gerade in solchem Verhältniß zu verbinden, daß neutrale Verbindung erzeugt wird. Nur basische Ve dungen gelang es mir zu erhalten. Die am besten krys sirte gab mit Salzsäure behandelt 2 ½ Volume Wasser gas und 1 Vol. Arsenikwasserstoff; sie enthielt demnach 4 Zinn = 2940 und 1 At. Arsenik = 470 oder in 100 86,2 Z. und 13,8 A.

Ehedem wandte man das Arsenikzinn zur Berei des Arsenikwasserstoffgases an, allein es ist fast unmö eine Verbindung von Arsenik und Zinn darzustellen, w reines Arsenikwasserstoffgas lieferte. Übrigens lösen sich Legirungen des Zinns mit Arsenik in kochender Salzs auf und geben veränderliche Gemenge von Wasserstoff Arsenikwasserstoff, deren Zusammensetzung mit der Misch der Legirung selbst im Verhältniß steht.

Zinnsalze. (Sels d'étain.)

[redacted]

salze in Oxydulsalze verwandeln und die Wolfram- und Molybdänsäure blau färben. Die einfachen Schwefelalkalimetalle fällen die Zinnoxydulsalze dunkel chokoladebraun, indem sich hydratisches Einfachschwefelzinn absetzt. Die Zinnoxydulsalze absorbiren den Sauerstoff der Luft sehr leicht und es bilden sich dann weiße basische Oxydsalze. Das gelbe Cyaneisenkalium fallet sie weiß.

Die Zinnoxydsalze wirken nicht reduzirend; durch die einfachen Schwefelalkimetalle werden sie schmutzig orangegelb und durch gelbes Cyaneisenkalium weiß gefällt. Diese Salze sind übrigens farblos und krystallisiren sehr schwierig. Kali und Natron bilden einen weißen Niederschlag von Zinnsäure, welcher sich in einem Überschuß des Alkalis wieder auflöst.

Da man die Zinnsalze noch nicht näher studirte, so ist hier noch eine Lücke in der unorganischen Chemie auszufüllen.

Schwefelsaures Zinn. (Sulfate d'étain.)

1769. Um schwefelsaures Zinnoxydul darzustellen, gießt Berthollet konzentrirte Schwefelsäure auf konzentrirte Zinnchlorürauflösungen; es bildet sich ein weißer Niederschlag und Salzsäure geht als Gas fort. Dieser weiße Niederschlag kann in Wasser aufgelöst und dann durch gelindes Abdampfen zum Krystallisiren gebracht werden. Die langen säulenförmigen Krystalle sind schwefelsaures Zinnoxydul. Dieses Salz ist weiß, wenig auflöslich und zersetzt sich leicht im Feuer, indem sich schweflichte Säure und Zinnoxyd bildet. Es läßt sich auch bereiten, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit einem Überschuß von metallischem Zinn erhitzt. Es entbindet sich schweflichte Säure und zugleich wird immer auch etwas Schwefel abgeschieden, woraus man auf gleichzeitige Zersetzung des Wassers und der Schwefelsäure schließen darf. Der Wasserstoff und die schweflichte Säure reagiren auf einander und bilden Wasser und Schwefel.

Erhitzt man Zinn mit einem Überschusse von konzentrirter Schwefelsäure; so entbindet sich schweflichte Säure und man erhält schwefelsaures Zinnoxyd; dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man schwefelsaures Zinnoxydul mit konzentrirter Schwefelsäure erhitzt; dabei wird schweflichte Säure frei.

Endlich kann dieß Oxydsalz auch durch direkte Vereinigung der Schwefelsäure mit Zinnoxyd bereitet werden. Es krystallisirt nicht und erscheint, nachdem es bis zur Syrupsdicke eingedampft worden, beim Erkalten als glasartige, gelbe, zerfließliche Masse, welche durch Wasser in basisches und saures Oxydsalz zerfällt. Vielleicht könnte man aus diesen beiden Salzen und aus schwefelsauren Alkalien beständigere Doppelsalze erzeugen, welche leichter als die einfachen Zinnsalze zu studiren seyn dürften.

Unterschweflichtsaures Zinn. (Hyposulfite d'étain.)

1770. Bringt man wäßrige schweflichte Säure und Zinn zusammen, so wird die erstere zersetzt, es scheidet sich Schwefel ab, und dieser verbindet sich zum Theil mit dem Metall und bildet Schwefelzinn. Das erzeugte Zinnoxyd, ein anderer Antheil Schwefel und eine Portion schweflichte Säure vereinigen sich zusammen zu unterschweflichtsaurem Zinnoxydul, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Noch hat man dieses Salz nicht näher untersucht.

Selenichtsaures Zinn. (Sélénites d'étain.)

1771. Das selenichtsaure Zinnoxyd ist ein weißes Pulver, welches unlöslich im Wasser, aber auflöslich in konzen-

ser setzen. Die Säure und das Wasser zersetzen sich gleichzeitig. Der Stickstoff und der Wasserstoff werden frei und vereinigen sich nun mit einander zu Ammoniak, welches mit der Salpetersäure ein Salz bildet. Zugleich bildet sich salpetersaures Zinnoxydul. Da bei dieser Reaktion kein Gas frei wird, so läßt sich leicht nachweisen, in welchem Verhältniß diese Produkte sich erzeugt haben müssen, nämlich:

Angewendete Atome.	Erzeugte Atome.
8 At. Zinn	8 At. salpetersaures Zinnoxydul.
10 At. Salpetersäure	1 At. salpetersaures Ammoniak.
6 At. Wasser	

Es geht daraus hervor, daß ein Atom zersetzte Salpetersäure fünf Atome Sauerstoff zur Oxydulbildung und zwei Atome Stickstoff liefert. Letztere vereinigen sich mit sechs Atomen Wasserstoff zu Ammoniak, während die aus dem Wasser frei gewordenen drei Atome Sauerstoff ebenfalls Zinnoxydul bilden. Die acht Atome Oxydul haben acht Atome Salpetersäure zur Bildung des salpetersauren Zinnoxyduls nöthig. Die vier Volume Ammoniak aber geben ein Atom salpetersaures Ammoniak, indem sie sich mit einem Atom Salpetersäure vereinigen. Diese beiden Salze sind wahrscheinlich nicht mit einander chemisch verbunden, sondern nur gemengt. Die Flüssigkeit ist gelb, besitzt alle Eigenschaften eines Zinnoxydulsalzes, zersetzt sich aber schnell, indem sich schon nach 24 Std. weißes Zinnoxydulhydrat absetzt. Die Wärme befördert diese Zersetzung besonders, indem Oxydulhydrat niederfällt, sich aber kein Gas entbindet. Das salpetersaure Zinnoxydul besteht aus 1 At. Zinnoxydul = 835 und 1 At. Salpetersäure = 677 oder enthält in 100 Thl. 55,3 S. und 44,7 Z.

Das salpetersaure Zinnoxyd läßt sich leicht durch direkte Vereinigung seiner beiden nähern Bestandtheile darstellen. Am besten eignet sich dazu das durch Fällung des Zinnchlorids mittelst kohlensauren Alkalien erhaltene Zinnoxyd. Die Auflösung dieses Salzes ist farblos, und krystallisirt nicht; durch Wssaer wird es zersetzt, auch trübt es sich von selbst und vorzüglich durch Erwärmung. Dieses Salz kann Dop-

pelsalze bilden, der Beständigkeit nach zu schließen, welche es zeigt, wenn man es mit salpetersaurem Ammoniak mischt. Durch Wasser wird es dann in der Kälte nicht mehr zersetzt; in der Wärme findet zwar noch eine Zersetzung statt, allein schon minder leicht. Es fällt durch die Einwirkung des Wassers stets Zinnoxydhydrat daraus nieder.

Einige Chemiker behaupten, man könne dieses Salz auch erzeugen, wenn man das Metall mit hinreichend starker Salpetersäure behandle. Man nehme Säure von 20°, werfe von Zeit zu Zeit dünne Zinnblättchen hinein und warte mit dem Hinzuthun einer neuen Portion, bis sich die vorige immer wieder aufgelöst hat. Das so erzeugte Salz kann jedoch zugleich Oxydul enthalten, so wie es auch immer mit salpetersaurem Ammoniak gemengt ist; übrigens ist der Absatz von Zinnoxyd hierbei schwer zu verhindern.

Wendet man Säure von 15 bis 30° B. an, so erhält man nur Zinnoxyd, welches sich vollständig daraus absetzt.

Die darüber stehende Flüssigkeit enthält nur salpetersaures Ammoniak, ohne eine Spur von Zinn. Bei dieser heftigen Reaktion erzeugt sich Stickstoffoxydgas, Stickstoffoxydul und freier Stickstoff, während sich die Masse zugleich stark erhitzt.

Salpetersäure von 1,43 spez. Gew. wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinn gar nicht ein (323).

[redacted]

Alkalien bilden mit Zinnoxydulsalzen einen weißen Niederschlag. Die Arsenicksaure vermag dagegen diejenigen Zinnsalze nicht zu fallen, welche eine Mineralsaure enthalten; essigsaures Zinnoxydulsalz wird aber von ihr gefällt.

Boraxsaure Zinnsalze. (Borates d'étain.)

1775. Sie werden durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugt und verhalten sich wie die phosphorsauren Zinnsalze.

Kohlensaure Zinnsalze. (Carbonates d'étain.)

1776. Diese existiren nicht, denn wenn die Zinnchloride mit kohlensauren Alkalien gefällt werden, so erhält man nur Hydrate der beiden Zinnoxydationsstufen. Berzelius fand jedoch, daß wenn man die Zinnsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali übergießt, sie beim Auswaschen mit Wasser eine milchige Flüssigkeit bildet, die durchs Filter läuft. Dieses Verhalten erschwert die Zinnanalysen, wenn man nämlich die Fallung mit kohlensauren Alkalien vornimmt, denn fügt man von diesen einen Überschuß hinzu, so erlangt das Zinnoxydhydrat die Eigenschaft mit dem Waschwasser durchs Filter zu laufen.

Diese Erscheinung ist zwar nicht von der Bildung eines kohlensauren Zinnsalzes abhängig, allein sie rührt doch von der Gegenwart des Alkali's her, welches sich mit dem Zinnoxyd verbindet und ein auflösliches zinnsaures Salz bildet. Die dem so verbrauchten Alkali entsprechende Kohlensäure bildet dann mit einem andern Antheil kohlensauren Alkali ein Doppelt-kohlensaures Salz. Das erhaltene zinnsaure Alkali giebt nur mit destillirtem Wasser eine milchige Flüssigkeit; ist aber ein Salz oder auch nur kohlensaures Kali zuzegen, so fällt es sogleich zu Boden.

Zinnsaure Salze. (Stannates.)

1777. Guyton Morveau, der die Reaktionen des Zinnoxydes untersuchte, und die Schwierigkeit kennen lernte, mit welcher es sich in Sauren auflöst, wahrend es sich so

leicht mit Kali zu einem auflöslichen Salze verbindet, schlug schon im Jahre 1797 vor, diesen Körper Zinnsäure und dessen Verbindungen mit Oxyden zinnsaure Salze zu nennen. Wenn seine Ansichten und diese vorgeschlagene Benennung noch nicht allgemein angenommen worden sind, so muß man dieß der Ungewißheit zuschreiben, welche noch hinsichtlich des Verhaltens des Zinnoxydes als Salzbasis herrscht. Die zinnsauren Salze wurden nur von Berzelius näher untersucht. Die beiden Varietäten der Zinnsäure können sich mit den Basen verbinden, behalten aber ihre Eigenschaften unverändert bei. Sie lassen sich leicht von einander unterscheiden, wenn man Schwefelsäure, Zinnsäure oder Salpetersäure im Überschuß darauf einwirken läßt; es löst sich dann die Zinnsäure entweder in dem Säureüberschuß auf, oder bleibt darin unaufgelöst.

Die zinnsauren Alkalien sind im reinen Wasser auflöslich, fallen aber nieder, wenn man ein im Wasser auflösliches Salz hinzufügt. Konzentrirte Auflösungen derselben gelatiniren nach einiger Zeit.

Die durch Salpetersäure zubereitete Zinnsäure löst sich in Ätzkali auf und bildet ein in weißen Körnern krystallisirbares Salz. Der Alkohol zersetzt dasselbe in zwei Salze, wovon das eine unlöslich ist und als weißes Pulver zu Boden fällt, während das andere aufgelöst bleibt. Ersteres ist

erhaltene Zinnsaure eine viel großere Sattigungscapazitat besitzt, als die mittelst Salpetersäure bereitete.

Das Natron wirkt wie das Kali auf die Zinnsäure. Ammoniak bildet dagegen minder losliche Verbindungen damit. Es fallt deshalb auch zinnsaures Ammoniak nieder, wenn man Salmiak in eine Auflösung von zinnsaurem Kali tragt; Chlorkalium bleibt dann aufgelost. Destillirtes Wasser lost zwar das zinnsaure Ammoniak auf, aber die Gegenwart eines Salzes verhindert die Auflösung. Sogar das Ammoniak fallet dieses zinnsaure Salz aus seinen Auflosungen.

Zinnsaurer Baryt, Strontian, Kalk und die zinnsauren Salze der Oxyde der funf letztern Abtheilungen sind unlöslich. Man erhalt sie durch doppelte Wahlverwandtschaft. Baryt- Strontian- und Kalkwasser erzeugen im zinnsauren Kali weiße Niederschlage, welche zinnsaure Salze dieser Basen sind.

Legirungen von Zinn und Eisen.

1778. Das Zinn verbindet sich in allen Verhältnissen mit dem Eisen; die Legirungen sind spröde und nach der Eisenmenge mehr oder minder schmelzbar. In großer Hitze schmelzen sie, in mäßiger Hitze aber saigert das Zinn zum Theil aus, und es bleibt eine strengflussigere Masse zurück, in welcher das Eisen vorherrscht. *)

---

*) Nach Bergmann erhalt man, wenn Eisen und Zinn zusammengeschmolzen wird, zwei getrennte Lagen von Metalllegirungen. Die erste aus 1 Thl Eisen und 21 Thl Zinn ist geschmeidig, etwas harter als Zinn und auch dunkler als dieses, die andere besteht aus 2 Thl. Eisen und 1 Thl. Zinn und ist etwas geschmeidig, aber so hart, daß das Messer sie nicht ritzen kann. (Siehe Berzelius Lehrbuch).

Nach Karmann verbindet sich das Roheisen in verschiedenen Verhältnissen mit Zinn; auf diese Eigenschaft grundet sich das Verzinnen der gußeisernen Geschirre, was namentlich in England allgemein eingefuhrt ist, und worüber im 4. Bande das Nahere mitgetheilt werden soll. Lassaigne erhielt durch Destilliren von Zinnamalgam in einer gußeisernen Retorte eine Zinnlegirung mit Eisen, welche wie Gußstahl aussah, glanzte, sehr spröde war, in der Lichtflamme verbrannte, von Salpetersaure nicht angegriffen wurde und aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn bestand (S. Schubarths Elemente Bd. 1. Abth. 2. S. 239). A. d. E.

Das verzinnte Eisenblech ist eine Legirung von Zinn und Eisen, in welcher nämlich eine Zinnschicht wirklich chemisch mit dem Eisen verbunden ist, die andern aber nur einfach daran adhäriren; noch aber herrscht einige Ungewißheit über diesen Punkt. Einige wollen in dem Weißblech nur eine einfache Anhaftung des Zinns an der Eisentafel erblicken; andere dagegen, deren Meinung wir selbst zugethan sind, nehmen an, daß wenigstens die erste mit dem Eisen in unmittelbarer Berührung stehende Zinnschicht chemisch mit demselben verbunden sey. Wie dem auch sey, so kommen die Eigenschaften des Weißbleches denen der Zinn- und Eisenlegirungen so nahe, daß wir hier davon sprechen müssen.

Die einzige, technisch angewendete Zinnlegirung ist diejenige, welche Biberel statt des reinen Zinns zur Verzinnung des Kupfers empfohlen hat. Sie besteht aus 6 Thl. Zinn und 1 Thl. Eisen. Ihr spez. Gew. ist 7,247. Kalt läßt es sich etwas hämmern, in der Hitze aber ist es spröde; es läßt sich schneiden, und im Bruch ist es grau und stahlähnlich. Um zu schmelzen, braucht es Rothglut. Man erhält diese Legirung durch Zusammenschmelzen des Zinns mit Weißblechschnitzeln; die Masse wird eine Zeit lang rothglühend erhalten.

Das Weißblech ist ein mit einer Zinnschicht überzogenes Eisenblech. Die Fabrikation desselben besteht der Hauptsache nach darin, daß man gut gereinigte Schwarzbleche eine Zeit lang in geschmolzenes Zinn taucht. Es bil-

, wodurch jenes negativ wird. Sobald sich aber das aste Rißchen zeigt, wodurch das Eisen entblößt wird, so teht ein Rostflecken, weil gerade durch die galvanische Thäeit beider Metalle das Eisen positiver wird, als es gehnlich ist.

England produzirte lange Zeit das geschätzteste Weißch, gegenwärtig aber hat Frankreich Fabriken, welche noch jere Waare liefern können. Das sehr umständliche Verren bei der Verzinnung des Eisenblechs soll später in der entlichen Metallurgie beschrieben werden.

1779. Der Metallmor ist Weißblech, dessen Oberfläche ch Säure angegriffen ist. Nachdem die zarten Krystalle obersten Schicht dadurch aufgelöst worden, so treten die zweite Schicht bildenden hervor, und da sie größer und elmäßiger sind, so erscheinen sie als schöne schillernde chnungen.

Proust hatte schon früher die Krystallisationen berkt, welche durch die Einwirkung einer Säure auf ein verntes Blech sichtbar werden, allein erst 1816 benützte Alard se Eigenschaft um einen neuen Industriezweig zu schaffen.

Proust fand schon, daß das reinste Zinn die schönsten ystallisationen liefert, und Robiquet bestätigte diese ebachtung durch zahlreiche Versuche. Am besten eignet also zur Erzeugung des Metallmors das mit reinstem n fabrizirte Weißblech. Die Zinnschicht muß ziemlich rk seyn, denn außerdem werden die Krystalle zu klein, il das Metall zu schnell abkühlt beim Verzinnen. Man ßte also eigentlich zum Metallmor ein Blech nehmen, welis dicker als das gewöhnliche verzinnt ist. In England rd ein Weißblech fabrizirt, welches in dieser Beziehung e wünschenswerthen Eigenschaften in sich vereinigt.

Die zur Erzeugung des Mors angewendete Säure ist ne Art Königswasser. Baget räth folgende Gemenge an:

1.) 8 Thl. Wasser, 4 Thl. Kochsalz, 2 Thl. Salpetersäure.

2.) 8 Thl. Wasser, 2 Thl. Salpetersäure, 3 Thl. Salzsäure.

3.) 8 Thl. Wasser, 1 Thl. Schwefelsäure, 2 Thl. Salzsäure.

Wenn die angewandten Säuren sich während der Operation durchaus nicht sättigen, so hat man auch verschiedene Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure vorgeschrieben, in welchen man bald die eine, bald die andere vorwalten läßt, allein es soll dieß keinen besondern Einfluß auf das Resultat gehabt haben. Man bediente sich deshalb folgender Gemenge:

4.) 2 Thl. Salpetersäure, 2 Thl. Salzsäure und 4 Thl. Wasser.

5.) 2 Thl. Salpetersäure, 1 Thl. Salzsäure und 3 Thl. Wasser.

6.) 1 Thl. Salzsäure, 2 Thl. Salpetersäure und 3 Thl. Wasser.

Um das Weißblech zu moriren, erwärmt man die Tafel gelinde und bestreicht sie dann mit der Säure, welche man mittelst eines Schwammes gleichförmig ausbreitet. Der Mor erscheint bald und stellt die Krystallisationszeichnungen dar. Sobald diese rein und schön sind, taucht man die Tafel in frisches Wasser und wischt sie dann vorsichtig ab, damit die Oberfläche und die Krystalle nicht geritzt werden. Soll die Operation gelingen, so hat man auf zwei Dinge zu achten. Erstens darf die Säure nicht zu lange auf dem Blech bleiben, sonst würde am Ende das Zinn zum Theil

Blech langsam krystallisirt und die Krystalle stellen sich als wenige große und faserige Blätter von ziemlicher Gleichförmigkeit dar. Man kann dieses Aussehen durch einfache Mittel abändern.

Nachdem die Weißblechtafel so stark erhitzt worden, daß das Zinn schon zu schmelzen beginnt, bestreut man es mit Salmiak, um das gebildete Oxyd wegzuschaffen, und taucht es dann schnell in kaltes Wasser. Die schnelle Abkühlung erzeugt eine Menge sehr kleiner Krystalle und der Mor hat dann das Ansehen eines polirten Granits.

Wird die Blechtafel dagegen, nachdem sie bis zum Schmelzen des Zinns erhitzt worden, mittelst eines benetzten Besens bespritzt, so kühlen die Wassertropfen nur stellenweise schnell ab und bilden dann Krystallisations-Mittelpunkte. Die Krystalle sind nun größer und haben das Ansehen eines knotenförmig in einander verwachsenen krystallisirten Malachits.

Mit Hilfe eines heißen Eisens (z. B. eines Löthkolbens), welchen man an mehreren Stellen der Blechtafel hinhält, kann man Figuren zeichnen, welche, wegen der verschiedenartigen Krystallisation, bei Einwirkung der Säure sogleich hervortreten. Derselbe Erfolg zeigt sich, wenn man die Spitze einer Löthrohrflamme auf der Blechtafel herumführt. *)

Analyse und Probe zinnhaltiger Körper.

1780. Die zu probirenden zinnhaltigen Stoffe sind nicht sehr verschieden. Die Zinnminern, die Schlacken von Zinn-

*) In Deutschland haben sich vorzüglich Wagenmann und Altmütter mit Darstellung des Metallmors beschäftigt; es sind dabei vielfältige Versuche über den Einfluß fremder mit dem Zinn verbundener Metalle auf das Moiré angestellt worden. 1/500 Silber oder 1/200 Kupfer bewirkte im Zinn aufgelöst eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation, ebenso Wismuth und Spießglanz, nur schwächer; letztere vermehren zugleich den Glanz des Zinns. Blei im Zinn macht den Mor sehr matt. Selbst die Verschiedenheit der Unterlage der Verzinnung bedingt abgeänderte Resultate. Reines Bankazinn giebt auf gutem weichem Eisenblech andere Figuren als auf grobem Blech; anders fallen sie auf Kupfer, Zink und Silberblech aus. Die beste Metallegirung soll nach Wagenmann 100 Thl. Bankazinn, 1 bis 1 1/2 Thl. Kupfer und 1/2 Thl. Arsenik seyn. (S. Schubarth a. a. O. Bd. 1 Abthl. 2 S. 244).
A. u. E.

hütten, das käufliche Zinn und die Zinnlegirungen sind es vorzüglich, welche man gewöhnlich zu untersuchen hat.

1781. Untersuchung des käuflichen Zinns. Das reinste Zinn erhalten wir aus Ostindien; die Gruben von Banka und Malakka liefern das beste, welches besonders zu feinerem Gebrauche, wie z. B. zum kassius'schen Goldpurpur auch zu der Scharlachfärberei sich eignet. Zu diesen Zwecken hat man Zinn nöthig, welches frei von Arsenik und Kupfer ist. Das böhmische, sächsische und englische Zinn ist minder geschätzt als das ostindische; dagegen soll das mexikanische sehr rein seyn. Die verschiedenen Zinnsorten lassen sich, um ihre relative Reinheit auszudrücken, in folgende Reihe bringen:

Malakkazinn, das reinste
Bankazinn
Mexikanisches Zinn
Englisches "
Böhmisches "
Sächsisches "

Die häufig im Zinn vorkommenden Metalle sind Kupfer, Eisen, Arsenik, Blei und selbst Wismuth, denn sie existiren schon in den Zinnerzen. *)

Das Blei, Kupfer und Eisen ertheilen dem Zinn einen Stich ins Graue. Vom Blei und Kupfer reicht 1 Proz. und vom Eisen schon 1 Proz. hin, um dem Zinn ein mattes An-

nun bei der erhaltenen Kerbe das Metall schnell ab, so zeigt der Bruch Eigenschaften, woraus auf die Güte des Zinns geschlossen werden kann. Feines Zinn bricht erst dann, wenn der Stab mehrere Male gebogen worden. Das Metall verlängert sich und endigt sich zuletzt an beiden abgebrochenen Enden in eine Spitze, welche ganz weich erscheint; die Farbe der Bruchfläche ist weiß und matt. Ist Blei oder sogar Eisen vorhanden, so bricht das Zinn leichter; der Bruch ist dann körnig, grau und hat durchaus nicht jene teigartige Beschaffenheit, welche man im Bruche des reinen Zinns wahrnimmt. Durch Arsenik wird das Zinn sehr spröde; $\frac{1}{128}$ Arsenik macht es schon minder hämmerbar und viel härter als das reine Zinn; $\frac{1}{100}$ macht es ganz spröde, ja sogar $\frac{1}{50}$ Arsenik giebt sich noch zu erkennen.

Geschmolzenes und in Scheiben gegossenes Zinn hat, wenn es rein ist, eine glänzende und polirte Oberfläche. Die Gegenwart von Arsenik ändert diese Beschaffenheit nicht; ist aber Blei, Kupfer oder Eisen vorhanden, so erscheint es mattweiß mit dunklern Flecken, welche auf Krystallisation hindeuten. Seit langer Zeit hat man das im Handel vorkommende Zinn der sogenannten Kugelprobe unterworfen, wodurch das spez. Gewicht ziemlich roh bestimmt wird. Man gießt das Zinn in eine Kugelform und wiegt nun die erhaltene Kugel vergleichsweise mit einer Kugel reinen Zinns. Die Gegenwart des Bleies macht das Zinn dichter; diese Methode zeigt also höchstens die Verunreinigung mit Blei an. *)

1782. Mit solchen, nur unsichere Resultate gewährenden Versuchen darf sich der Chemiker jedoch nicht begnügen. Man löst das Zinn in kochender Salzsäure auf, sammelt das Gas und neutralisirt die Auflösung mittelst kohlensaurem Natron. Enthält diese nur reines Zinn, so wird sie durch gelbes Cyaneisenkalium weiß gefällt, ist dagegen Eisen vorhanden, so wird sie bläulich und wenn Kupfer zugegen ist, ro-

*) Oft ist das Zinn auch mit Zinnoxydul vermischt. Man befreit dasselbe davon durch das Schäumen, wodurch sich das leichtere Oxydul auf die Oberfläche begiebt und abgenommen werden kann. (Karsten's Metallurgie Bd. 5. S. 12.) A. u. E.

senfarb niedergeschlagen. Einen purpurfarbigen Niederſc
erhält man dagegen, wenn beide Metalle zugleich in der Z
auflösung vorhanden sind. Verbrennt man das erhaltene
in einem zylinderförmigen Probirglas, so überziehen sich
Glaswände mit einer braunen Arsenikhaut, wenn jenes S
nikwasserstoffgas enthielt. Um nun diese verschiedenen S
quantitativ genau zu bestimmen, nimmt man 5 Gram
gekörntes Zinn und bringt es mit Salpetersäure von 15
zusammen. Die Einwirkung dieser Säure findet schon in
Kälte statt und das Zinn löst sich größtentheils auf;
erwärmt hierauf, giebt wieder etwas Salpetersäure zu
dampft dann bis zur Trockne ab. Das Zinn setzt sich
als Zinnsäure ab und wird mit kochendem Wasser ausge
schen. Die Waschwasser werden hierauf mit schwefelsau
Natron versetzt, um das Blei zu fällen. Ist dieses fil
worden, so wird aus der rückständigen Flüssigkeit das C
als Oxydhydrat durch Ätzammoniak gefällt, welches,
Überschuß zugefügt, das Kupferoxyd aufgelöst erhält.
kupferhaltige Flüssigkeit wird nun mit Salzsäure neutral
und durch Ätzkali wird das Kupferoxyd daraus gefällt, w
solches vorhanden ist. Diese Analyse bietet keine Schwi
keit dar, wenn man das Zinn so langsam auflöst, daß n
davon aus dem Gefäße geschleudert wird, und wenn an
dem alles Zinn in Zinnsäure umgewandelt worden; let
Bedingung wird dann immer erfüllt, wenn man einen Ü

n das Zink daraus als kohlensaures Oxyd niederschlagen
n.

Das Arsenik aufzufinden ist, wie bereits gezeigt wor-
n, nicht schwierig, allein weniger leicht ist es, dasselbe
antitativ zu bestimmen. Vauquelin beobachtete die son-
rbare Thatsache, daß bei Auflösung des arsenikhaltigen
nns das Arsenik nicht gänzlich in Arsenikwasserstoff umge-
ndelt wird; ein Theil desselben setzt sich nämlich in brau-
n Flocken aus der erhaltenen Zinnchlorürauflösung ab.
ese Methode ist also nicht zur quantitativen Bestimmung
Arseniks brauchbar. Am einfachsten ist es, das Zinn in
lpetersalzsäure aufzulösen. Die Auflösung sättigt man
rauf genau mit kohlensaurem Natron und fügt essigsaures
i hinzu, wodurch das Arsenik als arsenikfaures Blei ge-
lt wird.

Beinahe alle Zinnlegirungen werden auf ähnliche Weise
alysirt, wie in der Folge noch näher angegeben werden
l.

1783. Probiren der Zinnminern. Man kennt
rierlei Verfahrungsarten, um die immer aus Zinnoxyd ge-
deten Zinnerze zu probiren: nämlich das Waschen, den
cknen und nassen Weg. Durch Waschen findet man in
n Gruben sogleich, ob die sich zeigenden erzhaltigen Mas-
n ausgebeutet zu werden verdienen. Die Probe auf trock-
n Wege ist genauer: man wendet sie in den Zinnhütten
, um die Schmelzbarkeit theils hiernach einzurichten, theils
ch um dieselbe gehörig beurtheilen zu können. Endlich ist
Analyse auf nassem Wege die einzige, ein genaues Re-
tat gewährende Methode, zu welcher man in wichtigen
llen jedesmal seine Zuflucht nehmen muß.

Klaproth zeigte zuerst wie die Zinnerze auf nassem
ege leicht zu analysiren sind. Man mengt 1 Gramm fein
riebenes Zinnerz mit 6 Grammen Ätzkali und glüht das
menge im Silbertiegel roth. Die geglühte Masse wird
n in einem Überschuß von verdünnter Salzsäure aufgelöst,
ein da die Auflösung gewöhnlich aufs erste Mal nicht voll-
ndig erfolgt, so glüht man den Rückstand zum zweiten
al mit Ätzkali, wodurch er dann vollkommen auflöslich wird.

Die Auflösung wird langsam bis zur gallertartigen Konsistenz abgedampft, und dann mit Wasser verdünnt und filtrirt. Die Kieselerde bleibt nun auf dem Filter. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird hierauf das Zinn, Blei und Kupfer durch einen Zinkstab gefällt, und diese drei Metalle nach dem oben angegebenen Verfahren geschieden. Aus der rückständigen Flüssigkeit kann nun das Eisen durch Ätzammoniak niedergeschlagen werden, sollte aber auch Thonerde vorhanden seyn, so muß diese, da sie zugleich mit dem Eisen niederfällt, durch Ätzkali davon geschieden werden.

Will man nur das Zinn auf nassem Wege bestimmen, so schafft man alle im Königswasser auflöslichen Stoffe weg, wodurch dann nur Zinnoxyd und einige Silikate zurückbleiben. Das feine pulverisirte Erz wird mit Königswasser gekocht; dadurch lösen sich der Kupferkies, Arsenikkies und das Wolfram auf, während das Zinnoxyd gar nicht angegriffen wird. Man behandelt dieses dann durch Ätzkali und fügt hierauf zur geglühten Masse Wasser und Salzsäure. Aus der Auflösung wird das Zinn durch Zink gefällt.

1784. Die Probe auf trocknem Wege kann man nur selten mit dem ganz rohen Zinnerz vornehmen; wenigstens muß man schon gewaschenes oder noch besser mit Königswasser behandeltes Erz nehmen. Im ersten Fall erhält man eine ziemlich zusammengesetzte Legirung; im zweiten Falle aber kann sie nur Eisen enthalten.

Stunde lang, um das Oxyd vollständig zu reduziren, :e jedoch die Erdmasse zu schmelzen. Nach Verlauf dieser t feuert man stärker, um die Tiegel weißglühend zu erhal- und hat dann die Probe nach 1 Stunde fertig. Im 'gel findet man nun einen Zinnkönig und eine Schlacke, lche gewöhnlich noch einige Zinnkörner enthält. Da das altene Zinn gewöhnlich etwas Eisen enthält, so muß man auf nassem Wege weiter untersuchen.

Um die Schmelzung der Schlacken zu befördern und ı Versuch bei niedriger Temperatur anstellen zu können, : man mehrere Flußmittel vorgeschlagen. Ziemlich gut nilzt die Masse schon, wenn man ein gleiches Gewicht ı kohlensaurem Natron zugiebt. Auch von kohlensaurem lk wird 10 bis 12 Proz. angewendet. Lampadius ngt das Mineral mit ⅔ Borax und ⅓ Ätzkalk und erhält ein hl vereinigtes Zinnkorn nebst einer durchsichtigen Schlacke. *) ch des schwarzen Flusses kann man sich bedienen und nimmt m gewöhnlich ⅓ oder ¼ vom Gewichte des zu probiren- ı Erzes.

Man darf überhaupt annehmen, daß die Zinnprobe auf cknem Wege mit einer Eisenprobe viel Ähnlichkeit hat, zleich das Zinn sehr leichtflüssig gegen das Eisen ist. Es ırt dieß davon her, daß beide Metalle Oxydulsilikate bil- ı können, welche durch Kohle sehr schwer reduzirbar sind. ı bei den Zinnproben zu verhüten, daß kein Oxydul in : Schlacke gehe, muß so viel Basis vorhanden seyn, daß

---

*) Lampadius probirt in neuern Zeiten selbst sehr arme und eisenhaltige Zinnerze mit gutem Erfolg durch 6 bis 10 Proz. Zuschlag von Quarzmehl mit Öl angefeuchtet.

Berthier schlägt vor (S. Annales de mines t. 13 p. 466), das zum feinsten Pulver zerriebene Erz mit 10 Proz. Kohlenstaub zu mengen. 300 Grammen von diesem Gemenge werden in einem Thontiegel 2 bis 3 Stunden im gut ziehenden Ofen erhitzt; es bildet sich ein am Boden des Tiegels zusammengesintertes Pulver, welches mit 20 bis 30 Proz. Pottasche oder kohlensaurem Natron gemengt und in Fluß gebracht wird. Das Metall scheidet sich regulinisch ab und wird von einer dichten olivengrünen Schlacke bedeckt.

Neuerdings hat Plattner in Freiberg mit Hilfe des Löthrohrs mehrere Zinnerze probirt. (S. Erdmanns Journ. d. techn. Chemie.) A. u. E.

die Kieselerde davon gesättigt werden kann. Ist aber dagegen die Basis wieder zu mächtig, so können sich zinnsaure Salze bilden. Der Kalk und die Thonerde eignen sich sehr gut dazu, um aber das rechte Verhältniß davon zusetzen zu können, muß man den Kieselerdegehalt des Erzes kennen. Nimmt man die gewöhnlichen Flußmittel, so bleibt fast immer etwas Zinn in der Schlacke, und zwar um so mehr, je ärmer das Erz ist. Man vermeidet also lieber diesen Flußzusatz und thut besser sich auf den Gebrauch des Kalkes, der Thon- und Kieselerde zu beschränken, wenn das Erz Mangel daran hat, indem man dann in starkem Feuer schmelzt. Es wird dadurch alles Zinn reduzirt, allein man bekommt nur eine Zinnlegirung mit Eisen, welche man weiter auf nassem Wege zerlegen muß.

Hat man arme Zinnerze, so kann es sogar vortheilhaft seyn, sie mit Eisenfeilspänen in einem nicht gefütterten Tiegel zu schmelzen. Ein Theil des Eisens geht in die Schlacke als Eisenoxydul und vertritt so die Stelle des Zinns; der andere Antheil bildet mit dem Zinn eine Legirung, welche man auf nassem Wege weiter untersucht.

Die in den Zinnhütten abfallenden Schlacken werden auf dieselbe Weise und vorzüglich nach der letztern Methode probirt; sie geben Legirungen, welche gewöhnlich etwas Wolfram enthalten, das sich in der Schlacke als wolframsaures Salz konzentrirt hat. Die kochende Salpetersäure greift

sich auf das bedeutende spezifische Gewicht des Zinnoxydes von 6,9, während die damit vorkommenden Bergarten nur ungefähr 2,6 wiegen.

Man pulverisirt das Erz fein, bringt es in eine Mulde und gießt Wasser zu. Der Probirer nimmt nun die Mulde mit der linken Hand und hält sie mit gestrecktem Arm etwas geneigt sechs Zoll von seinem Körper entfernt. Nun bewegt er dieselbe nach dem Körper hin und stößt sie stark gegen den Ballen der rechten Hand, welche er fest gegen den Leib drückt. Von dieser Hand wird die Mulde wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückgeführt und zugleich hinten etwas in die Höhe gehoben. Das Zinnoxyd setzt sich schnell wieder, um der Bewegung des Wassers gegen den untern Theil der Mulde folgen zu können, wogegen die erdigen Theile sich hier erst absetzen. Der Probirer wirft nun diese Theile mit der rechten Hand wieder zurück und wiederhohlt diese Bewegung so lange, bis er einen gelben oder braunen mit Wolfram oder Arsenikkies gemengten Rückstand von Zinnoxyd erhält.

Eine Hand voll auf diese Weise behandeltes Erz giebt ein Häufchen Zinnoxyd, von dem Umfang eines Stückes von zehen Sous, einen oder zwei Franken. Je nachdem es nun der einen oder andern dieser Münzen an Größe gleichkommt, ist es entweder nicht des Gewinnens werth, oder lohnt gerade die Kosten, oder verspricht endlich sogar Ausbeute. Diese Probirmethode ist zwar nichts weniger als genau, allein durch die Schnelligkeit, mit welcher sie geschickte Bergleute ausführen, erhält sie besonders practischen Werth. Manie, von dem wir diese Beschreibung entlehnen, und der dieses Verfahren bei den sächsischen Zinngruben zu Altenberg kennen lernte, versichert, daß die sächsischen Bergleute eine solche Geschicklichkeit in der Muldenwäscherei besitzen, daß sie aus den rohen Erzen fast alles Zinnoxyd ohne merklichen Verlust scheiden.

Weitere Zusätze zu dem Capitel Zinn.

Zu S. 147. Z. 5 v. u. Ein Zinndraht von 2 Millimeter Dicke zerriß durch ein angehängtes Gewicht von 15,75 Kilogr. Einmal geschmolzen läßt sich das Zinn bis auf 225 1/20 abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt, in

welchem Falle es auf einmal auf 228° steigt und unter langsamer Abkühlung unregelmäßig anschießt. In starker Hitze wird es langsam verflüchtigt. Es dehnt sich von 0° bis 100° um 1/160 aus und ist ein schlechterer Wärmeleiter als das Eisen.

Zu §. 1750 am Ende. John Yates in der Grafschaft Chester ertheilt Baumwolle, Seide, Leinen und andern Fabrikaten einen metallischen Glanz, indem er zuerst das anzuwendende Metall in pulverförmigen Zustand bringt, das Pulver sodann mit Kleister und Gummi vermischt, so daß es an dem Zeuge, worauf es angebracht werden soll, hängen bleiben muß, und das Tuch dann einer starken Reibung unterwirft. Es wird dazu gewöhnlich Zinn angewendet, weil dieses Metall wohlfeil und glänzend ist. Es wird zu dem Ende in reine Salzsäure von 1,16 aufgelöst, mit Zink niedergeschlagen und der Niederschlag gut ausgewaschen. (Das Nähere darüber siehe Dinglers polytech. Journal Bd. 38 Heft 2.)

Das Zinn wird zu Geschirren zum Tischgebrauch, so wie auch zu andern Zwecken, als Kessel und Kochgefäße für Apotheker, und Röhren zu Destillirapparaten benutzt; es muß dazu besonders rein seyn; allein man findet nicht selten mehr oder minder Blei, auch Spießglanz zugesetzt, wodurch nachtheilige Folgen entstehen, theils in Bezug auf die Gesundheit, da sich jene Metalle leichter in Pflanzensäuren auflösen, theils in Bezug auf die Färberei, weil Flotten in solchen Kesseln bereitet stumpfe Farben und unerwünschte Nüancen bedingen. (Schubarths Elemente S. 237). Außerdem dient es zum Verzinnen der Eisenbleche und gußeiserner Geschirre ꝛc. worüber in dem practischen Theile der Metallurgie das Nähere mitgetheilt werden soll.

Auch wird das Zinn zu Blech verarbeitet, und zwar theils gewalzt, theils geschlagen. Die dickern gewalzten Bleche finden Anwendung zu Kesseln für Färbereien und Apotheken, zu Büchsen, Kaßen, Notendruckplatten ꝛc. Die dünnern, Stanniol, Zinnfolie werden zum Belegen der Spiegel und zu einigen andern Zwecken benützt. Man unterscheidet die dünnere Tischlerfolie, welche zum Ausfüttern von Kasten, Büchsen, zum Beleg

ist grobkörnig und Feldspath waltet darin vor. Der Thonschiefer geht über in Talkschiefer und ist grün gefärbt. Fremde Mineralien finden sich im Innern der Gebirge nicht; auf der Scheide derselben kommen aber häufig Gänge vor, welche beide Gebirge durchsetzen und metallhaltig sind. Die mächtigsten sind die erwähnten Porphyrgänge, auf welchen sich das Zinn in Nestern und Schwärmern findet. Diese Porphyrmassen treten oft mit vielem Quarz und Chlorit vermischt auf, durchdrungen von einer unzähligen Menge zinnhaltiger Adern und Trümmer. Weil das Zinnerz in der ganzen Masse verbreitet ist, muß diese Gebirgsmasse, Stockwerk genannt, im Großen abgebaut werden.

Außerdem findet sich das Zinn im aufgeschwemmten Lande, in der Nähe reicher Zinnbergwerke, indeß kommt das Zinn darin nur sparsam vor. In Cornwallis sind bloß die Seifenwerke zu Pentowan bei St. Austel noch bauwürdig. (S. Voyage metallurgique par Dufrenoy et Elie de Beaumont.

Auf dem Granitstocke des Fichtelgebirges fand man an mehreren Punkten im Granitgrus Zinngraupen und in früherer Zeit waren viele Zinnwäschen daselbst vorhanden. Neuerdings werden diese nicht mehr betrieben, da sie wenig Ausbeute gaben, obschon das dort ausgeschmolzene Zinn von vorzüglicher Güte war.

Zusatz zu §. 1756. Nach Bérard wird behufs der Zinnsalzgewinnung gekörntes Zinn in mehreren Schüsseln vertheilt und mit Salzsäure übergossen. Alle Stunden wird diese Säure wieder abgegossen und auf das Zinn einer andern Schüssel gegeben, während das mit Säure benetzte Zinn der Luft ausgesetzt bleibt und sich rasch oxydirt, so daß, wenn nach 10—12 Stunden die Säure wieder von der letzten Schüssel in die erste geschüttet wird, das gebildete Zinnoxydul sich schnell auflöst. A. u. E.

Capitel IV.

Zink. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1786. Das Zink kannten die Alten nicht, denn weder die Griechen noch die Römer, oder die Araber erwähnten dasselbe, obgleich sie das Messing kannten, in welchem das Zink einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht. Die ersten Notizen über das Zink findet man in der Geschichte des zwölften Jahrhunderts. Man nannte es Speltrum, Spiauter, indisches Zinn. *)

Die Gewinnung des Zinks in China oder in Indien scheint auch wirklich schon in sehr früher Zeit statt gefunden zu haben. Durch den Handel kommt das indische Zink seit ungefähr zweihundert Jahren nach Europa, wo es zur Messingfabrikation gebraucht wird. Erst gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts beschäftigten sich Swab, Margraf, Cronstedt und Rinman mit der Untersuchung dieses Metalls und zeigten wie man dasselbe aus seinen Minern hüt-

trumännisch gewinnen kann. Gegenwärtig wird auch das Zink noch durch aufsteigende Destillation in Schlesien und an andern Orten dargestellt.

Die Chinesen wandten dagegen ein anderes Verfahren, die niedergehende Destillation an. Im Jahr 1779 wurde dieses Verfahren in England durch einen Fabrikanten eingeführt, der besonders deshalb nach China gegangen war, um diesen Hüttenprozeß kennen zu lernen. Dieses chinesische, nun in England allgemein angenommene Verfahren findet allmählig auch Eingang auf dem Kontinent.

1787. Das Zink ist bläulich weiß und nähert sich hinsichtlich seiner Farbe dem Blei; es ist ziemlich glänzend. Die Textur ist meist großblättrig. Es ist kalt etwas hämmerbar und läßt sich in Platten ausdehnen oder in ziemlich feinen Draht ziehen; in einer Temperatur, die über 100° steigt, ist es weniger dehnbar. *) Ein Draht von 2 Millimeter Durchmesser trägt 12 Kilogr. ehe er zerreißt. Das spezif. Gewicht variirt zwischen 6,8 und 7,20. Das Zink riecht

*) Die Dehnbarkeit des Zinkes wird innerhalb 100 und 150° des hunderttheiligen Thermometers sehr erhöhet, es läßt sich dann auswalzen, strecken, auch zu Draht ziehen. Bei 200° C ist es eben so spröde, als in der Kälte. Die Sprödigkeit ist dann so groß, daß sich das Zink im Mörser zu Pulver zerstoßen läßt. Sind beim Anwärmen die Zinkplatten bis auf 205° und darüber erwärmt worden, so läßt man sie bis auf 120 abkühlen ehe man die Bearbeitung derselben unter dem Walzwerk vornimmt.

Wie jedes Metall so bekommt auch das Zink beim Auswalzen einen gewissen Grad von Sprödigkeit, diese läßt sich aber auch, ebenso wie bei den andern Metalle, durch Erwärmen und freiwilliges Erkalten an der Luft, wieder entfernen.

Reines Zink, welches sich in der gewöhnlichen Lufttemperatur zu dünnen Blechen ausschmieden läßt, wird dabei um 1/20 Thl. dichter. (Berzelius)

Unter allen Metallen dehnt sich das Zink am stärksten aus, und zwar von 0 bis 100° im Längendurchmesser um 1/340 nach Smeaton. Geschmolzenes Zink zieht sich daher beim Erstarren sehr stark zusammen. Zink, welches zum Vergießen bestimmt ist, darf beim Schmelzen eine nicht zu große Hitze erhalten, damit das Metall beim Erkalten in der Form nicht zu sehr fällt.

Das Zink hat eine eigene Weichheit, es bleibt an den Feilen und an der Schneide der Meisel, womit es gearbeitet wird, sitzen, welches bei dem weit weichern Blei nicht statt findet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in geringerem Grade. Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. (Berzelius). Zu den andern, länger bekannten Metallen verhält sich das Zink positiv elektrisch.

eigenthümlich; es schmelzt bei 374° C nach Guyton-Morveau. In der Rothglut wird es leichtflüssig, verflüchtigt sich endlich und kann in der Hellrothglühhitze destillirt werden. Beim langsamen Erkalten oder indem sich die Dämpfe verdichten, krystallisirt es.

In gewöhnlicher Temperatur wird es durch die trockne Luft nicht angegriffen, desto schneller aber durch feuchte Luft. Es überzieht sich mit einer dünnen Schicht von Unteroxyd, und wird dadurch auf der Oberfläche ganz matt. An der Luft erhitzt oxydirt es sich schnell, und wenn es den Schmelzpunkt erreicht hat, überzieht es sich mit einer Oxydhaut. Erhitzt man endlich noch stärker, so entzündet es sich und brennt äußerst lebhaft mit bläulich weißer glänzender Flamme, indem sich weiße Oxydflocken bilden, die sich theils an den Tiegel hängen, theils in der Luft umherfliegen. Das Zink zersetzt das Wasser in der Rothglut; bei Anwesenheit von Säure aber schon in gewöhnlicher Temperatur, und zwar mit starker Säure äußerst kräftig und rasch. Das reine Zink löst sich viel langsamer in Säuren auf als das käufliche Metall. Ersteres bedarf acht Tage Zeit um dieselbe Wirkung hervorzubringen, welche sich bei Letzterem in einer Stunde zeigt.

Diese zuerst von Proust beobachtete Thatsache fesselte neuerdings die Aufmerksamkeit des bekannten Physikers Aug. de la Rive, der durch genaue Versuche bewieß, daß die kräftige Wirkung des käuflichen Zinks auf die Säuren der

Man braucht das Zink nicht mit $\frac{1}{10}$ Eisen zu verbinden, damit es eben so kräftig wirke wie das käufliche Zink; $\frac{3}{100}$ reichen schon hin, um den nämlichen Effekt hervorzubringen. Auch kann man einen äußerst heftigen Angriff der Säure bewirken, wenn man das Zinkstück mit einer Platinspirale umwickelt.

De la Rive suchte andrerseits auch zu erforschen, welche Säure die schnellste Auflösung bedingt, und fand, daß 33—50 Thl. Schwefelsäure mit 100 Thl. Wasser gemengt am kräftigsten wirken.

Betrachtet man nun einerseits, daß diese sauren Gemenge gerade solche sind, welche zugleich die beste Leitungsfähigkeit für Elektrizität zeigen, und andererseits, daß das käufliche Zink sich in demselben Zustand befindet, wie das Element einer galvanischen Säule, so nimmt in Folge seiner Verbindung mit ungleichartigen Metallen de la Rive an, daß dieses mehr oder minder kräftige Streben, womit das Zink das Wasser zu zersetzen sucht, von einer galvanischen Thätigkeit abhängt. Es ist nur zu erklären übrig, warum die Anwesenheit des schwefelsauren Zinks die Wirkung schwächt.

Das Zink entzieht vielen Säuren den Sauerstoff. Unter Einwirkung der Luft oder des Wassers oxydiren auch die starken Alkalien wie Kali, Natron und Ammoniak das Zink. Geschieht dieses auf Kosten des Wassers, so entbindet sich Wasserstoffgas. Salze, welche ihren Sauerstoff leicht an das Zink abgeben, wie z. B. die salpetersauren und chlorsauren Salze, detoniren damit schon bei mäßiger Temperaturerhöhung.

1788. Das käufliche Zink ist stets mit fremdartigen Stoffen gemengt. Vogel fand $\frac{1}{300}$ Kohlenstoff oder Blei im lutticher Zink. Außerdem können Arsenik, Kupfer und Kadmium darin vorkommen; stets aber enthält es etwas Eisen

*) Nach Berzelius erhält alles im Handel vorkommende Zink Kohle. Nach ihm wird Kohlenstoffzink (den unser Verfasser gar nicht erwähnt hat) erhalten, wenn Cyanzink erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinnoxyd zurückläßt. (S. Berzelius Lehrbuch Bd. 2. Pag. 313). Karsten (Metallurgie Bd. 4) bezweifelt das Vorkommen des Kohlenzinkes im käuflichen

und Mangan. Löst man das Zink in Salzsäure oder Schwefelsäure auf, so geht das Arsenik als Arsenikwasserstoffgas fort und das Mangan nebst dem Eisen lösen sich auf, während das Blei und das Kupfer als ein schwarzes, nicht metallisch glänzendes Pulver zurückbleibt. *)

Um das Zink zu analysiren, löst man es in verdünnter Schwefelsäure auf und leitet das sich entbindende Gas in eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer. Es bildet sich, wenn das Zink arsenikhaltig war, ein Niederschlag von Arsenikkupfer, dessen Arsenikgehalt man nun näher bestimmt. Der schwarze Rückstand, der nach geschehener Auflösung vorhanden ist, besteht aus Kupfer und Blei. Die Auflösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um das Kadmium im geschwefelten Zustand zu fällen. Hierauf bringt man das Eisen ins Maximum der Oxydation mittelst Chlor oder Salpetersäure, und scheidet dann das Eisenoxyd durch überschüssig zugefügtes Ammoniak, welches das Eisen fällt und das Zink aufgelöst erhält. Sollte Zinn vorhanden seyn, so behandelt man anfangs das Zink mit Salpetersäure, welche alle übrigen Metalle auflöst und das Zinn als Oxyd zurückläßt. Die fremdartigen Beimischungen sind im Zink gewöhnlich nur in sehr geringer Menge vorhanden. Um den Kohlenstoff genau zu bestimmen, müßte man das zur Analyse des Roheisens von Gay-Lussac empfohlene Verfahren anwenden.

Das Zink wird in dieser Hitze flüchtig und fließt durch die Retortemündung in eine Schüssel mit Wasser, die man darunter hinstellt. *)

Zinkoxyd. **)

(Syn. Zinkblumen, weißes Nichts. Lat. Zincum oxydatum, flores zinci, Lana philosophica, Nihilum album, Pompholix. Franz. Protoxide de zinc.)

1789. Das durch Verbrennung des Metalls bereitete Zinkoxyd stellt eine wasserfreie, weiße, lockere und flockige Masse dar, welches die Alten Zinkblumen nannten. Stellt man dagegen das Oxyd durch Glühen des kohlensauren Zinksalzes dar, so ist es ein feines unzusammenhängendes Pulver, welches die leichte, lockere Beschaffenheit des erstern entbehrt.

Dieses Oxyd ist geschmack- und geruchlos und unschmelzbar. In der Hitze verändert es seine natürliche weiße Farbe und wird zitronengelb. Beim Abkühlen wird es wieder weiß, wenn es kein Eisenoxyd enthält. Durch Kohle wird es leicht in der Rothglühhitze reduzirt, indem Kohlenoxydgas erzeugt wird; auch durch Wasserstoffgas kann es leicht in der Hitze reduzirt werden. Im Wasser ist es unlöslich. Mit Säuren

*) Das Zink wird angewendet: zur Bereitung von Messing, Semilor, Tomback, Mannheimer Gold und des Rose'schen Metalls, sowie des Packfongs oder Argentans, zu Bronze, als Blech zum Dachdecken, wo es sich aber nicht sonderlich bewährte, weshalb man Versuche machte, um es zu verzinnen; zu Wassergefäßen, in welchen das Wasser nicht zum Trinken aufbewahrt wird z. B. zu Badewannen; zur Konstruktion voltaischer Säulen, zum Zinkdruck (Zinkographie), zur Feuerwerkerei, zur Bereitung des Zinkvitriols und des Wasserstoffgases im Großen für Luftballons ꝛc. Versuche mit Kochgefäßen und andern Küchengeräthen aus Zink sind nicht zum Vortheile des Zinks ausgefallen, weil es zu leicht von freien Sauren angegriffen wird und die Zinksalze sehr nachtheilig auf den Organismus wirken. A. u. E.

**) Berzelius und andere Chemiker nehmen noch ein Unteroxyd oder Suboxyd des Zinks an, welches sich bildet, wenn das Metall längere Zeit der Luft oder dem Wasser ausgesetzt ist. Es ist ein hellgraues, erdiges Pulver, das sich in Säuren nur schwierig auflöst und dabei in Oxyd und Metall zerlegt wird. Es soll aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Zink bestehen. A. u. E.

Zinküberoxyd. (Peroxide de Zinc.)

1791. Wahrscheinlich ist es ein Bioxyd d. h. es enthält 2 At. Sauerstoff gegen 1 At. Metall. Man erhält es wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Zink oxydirtes Wasser giebt und sie nun durch Ätzkali fället. Das frei werdende Oxyd verwandelt sich sogleich in Überoxyd. Es ist weiß und verliert seinen Sauerstoff von selbst, besonders aber, wenn man es bis auf 100° erhitzt.

Chlorzink.

(Synon. Zinkbutter. Lat. Zincum chloratum, Butyrum Zinci. Franz. Chlorure de zinc.)

1792. Diese Verbindung ist weiß, schmeckt sehr zusammenziehend und erregt schon in sehr kleinen Gaben Erbrechen. Es ist im Wasser sehr löslich und nur schwierig wegen dieser großen Löslichkeit krystallisirbar. In der Hitze schmelzt es sehr leicht und in der Rothglut verflüchtigt es sich; die Dämpfe verdichten sich beim Erkalten wieder und krystallisiren in Nadeln. Wird die wäßrige Auflösung abgedampft, so zersetzt sie sich zum Theil und liefert etwas Salzsäure und Zinkoxyd; aber der größere Theil des Chlorids verflüchtigt sich unverändert. Es besteht aus 1 At. Zink = 403,32 und 2 At. Chlor = 442,64:

Dieses Bromid schmeckt süßlich zusammenziehend, wie die auflöslichen Zinksalze. Es ist sehr zerfließlich, krystallisirt äußerst schwierig. In der Rothglut schmilzt es, und ist dann ein farbloses Liquidum, welches in stärkerer Hitze als weiße Dämpfe sich sublimirt. Der Alkohol und Äther lösen es auf, ebenso die Essigsäure, Salzsäure und das Ammoniak. Es besteht aus 1 At. Zink = 403,32 und 2 At. Brom = 978,30.

Jodzink. (Iodure de Zinc.

1794. Bringt man Zink mit Wasser und Jod zusammen, so bildet sich diese Verbindung sehr leicht, vorzüglich wenn man etwas erwärmt. Die Reaktion der Stoffe ist vollendet, wenn die Flüssigkeit farblos erscheint. Man dampft dieselbe in einer Retorte ab und wenn alles Wasser sich verflüchtigt hat, so schmelzt das Jodid und sublimirt zuletzt in schönen, prismatischen Krystallen. An der Luft zersetzt sich die Auflösung des Jodzinks, das Metall oxydirt sich und das Jod wird frei. Diese Auflösung kann gleich den alkalischen Jodiden noch eine ansehnliche Menge Jod aufnehmen. Das Zinkiodid besteht aus 1 At. Zink = 403,32 und 2 At. Jod = 1562,32.

Schwefelzink. (Sulfure de Zinc.)

1795. Wasserfreies Schwefelzink läßt sich künstlich nur schwierig darstellen. In der Natur kommt es dagegen sehr häufig als Blende vor. Betrachtet man die Leichtigkeit, mit welcher sich das Zink mit dem Sauerstoff, Chlor und andern elektronegativen Körpern verbindet, so ist die Schwierigkeit, mit welcher es sich mit dem Schwefel vereinigt, wahrhaft merkwürdig. Erhitzt man Zink und Schwefel zusammen, so erhält man meistens unverändertes Zinkmetall als Rückstand, welches mit einer pulverigen Kruste bedeckt ist, die wahrscheinlich Schwefelzinkoxyd ist. Das Schwefelantimon, welches fast alle Metalle mit Ausnahme des Goldes schwefelt, wirkt auch nicht auf das Zink ein; selbst die Schwefelleber, welche sogar das Gold leicht schwefelt, kann das Zink nicht schwefeln.

Die Blende kommt unter den Zinkminern am häufigsten vor; sie ist ganz dem künstlichen Schwefelzink gleich. Man findet sie sehr häufig in Gesellschaft mit Schwefelblei (Bleiglanz). Ihre Farbe ist sehr verschieden: bald ist sie gelb und durchscheinend, bald roth, bald braun, oder auch grün oder schwarz. Sie ist oft krystallisirt, zuweilen aber auch dicht oder blätterig. Ihre Structur ist entweder strahlig, faserig oder blätterig. Sie krystallisirt in mannigfaltigen Abänderungen des Würfelsystems z. B. in Tetraedern und Rhombendodekaedern. Ihr spezif. Gew. ist = 4,07; erwärmt oder gerieben phosphoreszirt sie.

Wird die Blende an der Luft sehr stark geglüht, so liefert sie schweflichte Säure und Zinkoxyd. In der gewöhnlichen Glühhitze bildet sie schwefelsaures Zink. Durch Salzsäure wird sie nur wenig angegriffen, wenn sie rein ist; enthält sie dagegen Schwefeleisen, so erfolgt weit leichter ein Angriff und es entbindet sich dann Schwefelwasserstoffgas. Durch Salpetersäure und Königswasser wird sie leicht angegriffen.

Kohle zersetzt die Blende in der Weißglut und erzeugt damit Schwefelkohlenstoff und metallisches Zink. Auch der Wasserstoff wirkt zersetzend auf sie ein und giebt damit Zinkmetall und Schwefelwasserstoff, obschon andrerseits dieses Gas auch durch Zink leicht zersetzt wird. Das reine Eisen wirkt auch auf das Schwefelzink in höherer Temperatur ein; es bildet sich in der Weißglut Schwefeleisen. Auf nassem Wege verbin-

eisens; zuweilen enthält sie auch Schwefelkupfer oder Schwefelblei. Häufig findet man auch etwas Schwefelkadmium darin. Es folgen hier einige Analysen von Zinkblende.

	Braune v. Luchon (1)	Dunkelgraue v. England (2)	Braune v. Chero-nies (2)	Braune v. Argen-tiere (1)	Braune v. Cogo-lin (1)	Schwarze v. Marmato (3)
Schwefelzink	94,6	93	86,2	84,5	82	77
Einfachschwefeleisen	5,4	7	13,8	15,5	18	23
	100	100	100	100	100	100

Die schwarze Blende von Marmato enthält nach Boussingault 1 At. Schwefeleisen und 3 At. Schwefelzink. Die übrigen Varietäten scheinen nur Gemenge dieser beiden Schwefelmetalle zu seyn. Gewöhnlich entspricht die Zusammensetzung der Blende fast ganz dem Einfachschwefelzink, welches aus 1 At. Zink = 403,32 und 1 At. Schwefel = 201,16 besteht.

Fället man Zinkauflösungen durch ein schwefelwasserstoffsaures Salz, so erhält man wasserhaltiges Schwefelzink von schmutzig weißer Farbe. Dieses Hydrat löst sich leicht in Säuren unter Entbindung von Schwefelwasserstoff auf. Es enthält gerade so viel Wasser, daß das Zink in Oxyd und der Schwefel in Schwefelwasserstoff verwandelt werden kann.

Schwefelzinkoxyde. (Oxisulfures de Zinc.)

1796. Kersten fand ein Schwefelzinkoxyd unter den Freiberger Hüttenschlacken, welches aus 4 At. Schwefelzink und 1 At. Zinkoxyd besteht. Man schmelzt dort im halben Hohofen mehrere Schwefelmetalle, besonders Schwefelzink und Schwefeleisen mit ihrer Bergart, um das darin enthaltene Silber in dem sogenannten Stein zu konzentriren. Bei dieser Schmelzarbeit setzen sich an den Wänden des Ofens bei der Blasbalgröhre schlackenähnliche, spröde, blättrige Massen an, welche zuweilen sechsseitige, durchscheinende, ziemlich große Krystalle einschließen. Diese Krystalle wurden von Kersten analysirt. Zersetzt man das schwefelsaure Zink durch Wasserstoffgas, so erhält man auch

(1) Berthier. (2) Lecanu. (3) Boussingault.

ein pulveriges Schwefelzinkoxyd, welches nach Arfwedson aus 1 At. Oxyd und 1 At. Schwefelzink besteht.

Selenzink. (Séléniure de Zinc.)

1797. Eben so schwierig wie sich das Schwefelzink bildet, läßt sich auch Selenzink darstellen. Erhitzt man Zink mit Selen, so schmilzt das Letztere auf der Oberfläche des Zinks, welches dann wie ein Amalgam erscheint; giebt man stärkeres Feuer, so verflüchtigt sich das gebildete Selenzink und das Zink bleibt mit einer zitronengelben Haut bedeckt zurück. Läßt man Selendämpfe über rothglühendes Zink streichen, so entzündet sich dasselbe, explodirt und die innern Wände des Gefäßes werden plötzlich mit einer pulverigen, zitronengelben Kruste überzogen. Dieses Pulver ist Selenzink, das sich unter Entbindung salpetrichter Dämpfe in Salpetersäure auflöst.

Arsenikzink. (Arséniure de Zinc.)

1798. Das Zink, welches sich so schwierig mit dem Schwefel, Selen und Phosphor verbindet, kann sich leicht mit dem Arsenik verbinden. Malouin stellte Versuche darüber an und erzeugte Arsenikzink, indem er ein Gemenge von Zink, arsenichter Säure und Talg destillirte. Soubeiran bereitet es dagegen, indem 1 Thl. Arsenik unten in eine Thonretorte bringt, darauf 1 Thl. gekörntes Zink legt

weilen röthliches Produkt entsteht, welches in Nadeln krystallisirt. Pelletier hält diese von Margraf entdeckte Verbindung für Phosphorzinkoxyd.

Erhitzt man Zink und Phosphor in einer Retorte und destillirt das Produkt wiederholt, so erhält man Phosphorzink und die bereits erwähnte Verbindung Margrafs, welche orangegelb erscheint. Glüht man 6 Thl. Zinkoxyd, 6 Thl. sauren phosphorsauren Kalk und 1 Thl. Kohle in einer Thonretorte, so sublimiren sich weiße Blumen und Phosphorzink bleibt als Rückstand. Es wäre zu wünschen, daß dieses flüchtige Produk genau untersucht würde. Das Phosphorzink ist sehr wenig dehnbar und riecht unter dem Hammer oder der Feile nach Phosphor; es ist bleigrau, metallisch glänzend und ziemlich leichtflüssig.

Zinksalze. (Sels de Zinc.)

1800. Das Zinkoxyd ist eine Salzbasis, tritt aber zuweilen auch als eine schwache Säure auf. Es bildet alle Zinksalze ausschließlich und zuweilen auch zinksaure Salze. Das Überoxyd dagegen verbindet sich weder mit einer Säure noch mit einer Basis. Die Zinksalze zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus.

Sie sind farblos, häufig auflöslich und schmecken styptisch und zusammenziehend. Die auflöslichen erregen schon bei schwachen Gaben Erbrechen. Sie reagiren immer sauer gleich vielen andern neutralen Metallsalzen. Man kennt kein Reagens, welches auf die Zinksalze auf eine besonders ausgezeichnete Weise reagirte, und da das Zink durch ein anderes Metall nicht gefällt wird, so ist seine Anwesenheit, wenn man nur mit kleinen Mengen arbeitet, auch nicht immer mit Sicherheit zu bestimmen.

Kali und Natron fällen die Zinksalze weiß; der Niederschlag ist aber in einem Überschuß des Alkalis wieder auflöslich. Gerade so reagirt auch das Ammoniak darauf, wodurch die Zinksalze sich von den Thonerdesalzen unterscheiden. Kohlensaures Kali und Natron fällen kohlensaures Zink, dieses löst sich aber nicht mehr in einem Überschusse des Fällungsmittels auf. Das gelbe Cyaneisenkalium und die

einfachen Schwefelalkalimetalle fällen die Zinksalze weiß. Schwefelwasserstoff schlägt nur die ganz neutralen Auflösungen weiß nieder.

Die Eigenschaft, daß es nicht aus sauren Solutionen dadurch gefällt wird, giebt ein Mittel an die Hand, es von vielen andern Metallen zu scheiden. *)

Schwefelsaures Zink.

(Synon. Weißer Vitriol, Zinkvitriol, Gallitzenstein. Lat. Zincum sulphuricum, Vitriolum album. Franz. Sulfate de Zinc, Vitriol blanc.)

1301. Die Alten hielten den Zinkvitriol lange für eine Abänderung des schwefelsauren Eisens. Er krystallisirt in wasserhellen Säulen, welche viel Krystallwasser enthalten. Sein spez. Gew. ist 1,912; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 100 Thl. Wasser 140 Thl. dieses Salzes auf. Die spezifisch sehr schwere Auflösung wird zu den hydrostatischen Lampen gebraucht.

Im Feuer schmilzt der Zinkvitriol, verliert anfangs sein Krystallwasser und endlich zum Theil seine Säure, die entweder als wasserfreie Schwefelsäure, oder als schweflichte Säure und Sauerstoff fortgeht. Übrigens geht, selbst wenn die Hitze bis aufs Höchste gesteigert wird, doch die Säure nicht gänzlich weg und es bleibt ein basisches Salz als Rück-

einem mit Kohlen gefütterten Tiegel geglüht wird, zu Schwefelzink. Erhält man die Masse hierbei lange weißglühend, so verflüchtigt sich viel Zink, indem das Schwefelzink unter Bildung von Schwefelkohlenstoff zersetzt wird.

Das neutrale schwefelsaure Zink besteht aus 1 At. Zinkoxyd = 503 und 1 At. Schwefelsäure = 501 oder in 100 Thl. aus 50,1 Z. und 49,9 S.

Das krystallisirte Salz kann verschiedene Mengen von Krystallwasser enthalten. Berzelius und Tromsdorf fanden 36 Proz. oder 10 Atome darin; Kirwan und Bergmann dagegen 40 Proz. oder 12 Atome, und endlich Mitscherlich 44 Proz. oder 14 Atome. Es geht daraus hervor, daß die Wassermenge wahrscheinlich nach der Temperatur, bei welcher das Salz krystallisirt, verschieden ist.

1802. Der käufliche weiße Vitriol hat einen verschiedenen Wassergehalt; er enthält gewöhnlich basisch-schwefelsaures Zink, Kupfer- und Eisenvitriol, so wie auch Alaun und Spuren von schwefelsaurem Kadmium. Diese Verunreinigungen lassen sich leicht aus der verschiedenartigen Zusammensetzung der rohen Zinkerze erklären, woraus der meiste käufliche Vitriol bereitet wird. Es ist derselbe nämlich ein Nebenprodukt bei der Bleigewinnung aus den Rammelsberger Erzen am Unterharz. Diese enthalten geschwefeltes Blei, Kupfer, Silber, Zink und Eisen. Aus den gerösteten zinkreichen Erzen erhält man durch Auslaugen ein Gemenge von Zink- und Eisenvitriol. Dieses giebt kalzinirt und in Thonretorten geglüht rauchende Schwefelsäure, und als Rückstand bleibt Kolkothar und Zinkvitriol. Letzterer wird nun aus diesem Rückstande ausgewaschen und kann durch gehöriges Abdampfen zum Krystallisiren gebracht werden. Es erklärt sich deshalb leicht, warum Eisen, Kupfer, Kadmium und sogar Alaun in diesem Vitriol vorkommen. Da übrigens nur das Eisen in namhafter Menge darin existirt, so sucht man es auf eine leichte Weise davon zu scheiden. Man oxydirt das Eisenoxydul durch Chlorgas vollkommen, welches in die Zinkvitriolauflösung geleitet wird. Ist Chlorüberschuß vorhanden, so kocht man die Flüssigkeit mit Zinkoxyd, wel-

ches das Eisenoxyd fället. Man erhält auf diese Weise ganz eisenfreien Zinkvitriol. *)

Das schwefelsaure Zink wird nicht sehr häufig angewendet. In der Heilkunde wird es als Augenmittel gebraucht; man mengt es mit essigsaurem Blei und verdünnt durch viel Wasser, wodurch sich schwefelsaures Blei und essigsaures Zink bildet. **)

1803. Schwefelsaures Zink und Kali. Das schwefelsaure Zink scheint viele Doppelsalze bilden zu können. Das genannte ist in der fünffachen Menge kalten Wassers auflöslich und ist mit dem schwefelsauren Talkerdeammoniak isomorph. Es besteht nach Mitscherlich aus

1 At. Zinkoxyd	. .	503 oder	18,2
1 At. Kali	. . . .	589	21,3
2 At. Schwefelsäure		1002	36,1
12 At. Wasser	. . .	672	24,4
		2766	100,0

1804. Schwefelsaures Zink-Ammoniak. Dieses Salz ist mit dem vorigen isomorph. Es ist leicht löslich und enthält nach Mitscherlich und Tassart:

4 Vol. Ammoniak	. .	214	. 8,1
1 At. Zinkoxyd	. . .	503	. 19,2
2 At. Schwefelsäure		1002	. 38,3
16 At. Wasser	. . . .	896	. 34,4
		2615	100,0

1805. Basisch-schwefelsaures Zink. Kocht man eine Auflösung von Zinkvitriol mit metallischem Zink oder Zinkoxyd, so bildet sich ein basisches Salz. Dasselbe Salz bleibt als Rückstand, wenn man das neutrale Salz rothglüht. Der käufliche Zinkvitriol enthält häufig das basische Salz, wenn derselbe aus den Rückständen der zur Bereitung der rauchenden Schwefelsäure angewendeten schwefelsauren Salze gewonnen wurde.

Dieses basische Salz ist sehr leicht. Es stellt sich als weiße perlmutterähnliche, trübe Schuppen dar, die das Ansehen des Talkes oder der Borsäure haben. Im kalten Wasser ist es wenig auflöslich, etwas mehr dagegen im kochenden. In der Kirschrothglühhitze schmilzt es, ohne jedoch zersetzt zu werden. Nach Hellots Versuchen geben 100 Thl. metallisches Zink, welche in Schwefelsäure aufgelöst werden, 169 Thl. geglühtes Salz; demnach enthielte es dreimal mehr Basis als das neutrale Salz.

Unterschwefelsaures Zink. (Hyposulfate de Zinc.)

1806. Man stellt es durch Zersetzung des schwefelsauren Zinks mittelst unterschwefelsauren Baryt dar. Die filtrirte Flüssigkeit liefert abgedampft dieses Salz, welches nach Heeren besteht aus 1 At. Zinkoxyd = 503, 1 At. Unterschwefelsäure = 902 und 12 At. Wasser = 672.

Schweflichtsaures Zink. (Sulfite de Zinc.)

1807. Nach Fourcroy löst die flüssige schweflichte Säure das Zinkoxyd auf und bildet ein krystallisirbares, schwerlösliches Salz, welches an der Luft in schwefelsaures Zink sich verwandelt.

Unterschweflichtsaures Zink. (Hyposulfite de Zinc.)

1808. Die schweflichte Säure löst das Zink leicht auf und bildet damit unterschweflichtsaures Zink. Die Reaktion

ist so kräftig, daß sich sogar Schwefelwasserstoff dabei entbindet. Die Auflösung schmeckt scharf, adstringirend und nach schweflichter Säure. Abgedampft bis zur Syrupsdicke krystallisirt sie in vierseitigen Säulen. Dieses Salz ist im Wasser und Alkohol löslich, verändert sich an der Luft und erhitzt entläßt es Wasser und schweflichte Säure, während Schwefelzink und schwefelsaures Zink zurückbleibt.

Selenichtsaures Zink. (Sélénite de Zinc.)

1809. Es ist ein krystallinisches, im Wasser unlösliches Pulver. Erhitzt giebt es sein chemisch gebundenes Wasser ab und schmilzt zuletzt. Die geschmolzene Masse ist gelb und durchscheinend; beim Erkalten wird es wieder weiß und krystallisirt. In der Weißglühhitze verliert dieses Salz einen Theil seiner Säure, und es bleibt eine basische, feuerbeständige Verbindung zurück.

Das doppelt-selenichtsaure Zink ist im Wasser sehr auflöslich.

Salpetersaures Zink.

(Synon. Zinksalpeter. Lat. Zincum nitricum. Franz. Nitrate de Zinc.)

1810. Die Salpetersäure wirkt so kräftig auf das Zink ein, daß es zuweilen erglühen soll, wenn es mit konzentrir-

lz geworfen, färben sie die Flamme grünlich blau. Dieses lz besteht aus 1 At. Zinkoxyd = 503 und 1 At. Salersäure = 677 oder enthält in 100 Thl. 42,63 Z. und 37 S.

1811. Gießt man in salpetersaures Zink eine zur vollndigen Fällung unzureichende Menge Ammoniak, so erhält an nach Grouvelle ein weißes, pulveriges, basisches alz, welches 81,7 Zinkoxyd, 13,7 Salpetersäure und 4,6 asser enthält.

lrsenikſaures Zink. (Arséniate de Zinc.)

1812. Löst man Zink in Salpetersäure auf, so entbin- t sich Arsenikwasserstoffgas, während sich zugleich auch Arse- : absetzt. Das sich hierbei bildende Zinksalz ist noch nicht her untersucht worden. Die Arsenikſäure wirkt so hef- , auf das Zink, daß im Augenblick des Einwirkens des nwirkens beider Körper eine Detonation erfolgt, und zwar nn man ein Gemenge von Zink mit trockner Arsenikſäure destilliren versucht.

Man erhält zwei Drittel-arsenikſaures Zink, wenn ein liches arsenikſaures Salz in eine Zinkauflösung gegeben rd. Das Salz ist weiß, unlöslich und leicht durch Wasstoff reduzirbar, indem es dadurch bei etwas erhöhter Temratur in Arsenikzink verwandelt wird.

hosphorsaures Zink. (Phosphate de Zinc.)

1813. Löst man Zink in Phosphorsäure auf, so entdet sich Wasserstoff und man erhält doppelt-phosphorsau- Zink. Dieses Salz hat eine gummiähnliche Konsistenz d krystallisirt nicht.

Gießt man phosphorsaures Natron in ein neutrales nksalz, so erhält man zwei Drittel-phosphorsaures Zink, elches weiß und unlöslich ist und vor dem Löthrohr ein rchscheinendes ungefärbtes Glas giebt.

Borsaures Zink. (Borates de Zinc.)

1814. Es ist ein weißes, unlösliches und schmelzbares Salz. Im Feuer wird es bleibend gelb. Man erhält es durch

Doppelzersetzung aus borarsaurem Natron und schwefelsaurem Zink.

Kohlensaures Zink. (Carbonate de Zinc.)

1815. Es läßt sich leicht darstellen, wenn man auflösliche Zinksalze durch kohlensaures Natron zersetzt. Es ist ein weißes, unlösliches Pulver, welches in der Hitze sich zersetzt und in Säuren leicht auflöst. Dieses Salz ist basisch und enthält

4 At.	Zinkoxyd	2012	72,8
3 »	Kohlensäure	411	15,0
6 »	Wasser	336	12,2
		2759	100

Es ergiebt sich daraus, daß im Moment der Bildung desselben ⅔ Kohlensäure entweichen.

1816. Es giebt auch ein natürliches basisches kohlensaures Zink, welches nach Smithson enthält:

3 At.	Zinkoxyd	1500	71,1
2 »	Kohlensäure	275	13,0
6 »	Wasser	336	15,9
		2120	100,0

1817. Auch ein neutrales kohlensaures Zink findet sich in der Natur, *) theils wasserfrei, theils hydratisch, bis-

	Traubig (1)	Krystallisirt (1)	derb (2)	Von Tesla in Sibirien (2)	Sibirien (2)
kerxyd . .	64,8	65,2	64,6	62,7	62,2
enoxyd .	—	—	—	1,3	0,9
ngaxyd	—	—	—	1,0	1,9
hlensäure	35,2	34,8	35,4	35,0	35,0
	100,0	100	100	100	100

Kieselsaures Zink. (Silicate de Zinc.)

In der Natur findet sich ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Silikat.

1818. **Wasserfreies Zinksilikat.** Es wurde erst vor Kurzem in New-Jersey (vereinigte Staaten) gefunden. Es krystallisirt in regulären sechsseitigen Säulen, ist grünlich und durchscheinend. Im Feuer ist es unschmelzbar und wird selbst in sehr hoher Temperatur nicht zersetzt. Der Hauptsache nach besteht es aus 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Kieselsäure, enthält aber noch fremdartige Substanzen beigemengt. Man fand darin Zinkoxyd 71,32, Bleioxyd 2,66, Eisenoxyd 0,67, Kieselerde 25,35.

1819. **Wasserhaltiges Zinksilikat (Zinkglas oder Kieselzinkspath.)** Diese Verbindung wurde auch von den Mineralogen elektrischer Galmey genannt. Er ist weiß, gelb oder bläulich, krystallisirt in 4 oder 6seitigen Säulen, ist unschmelzbar und wiegt 3,43. Durch Erwärmen wird er elektrisch. Von Säuren wird der Kieselgalmey nicht angegriffen und hinterläßt dann eine Kieselgallerte. Nach den damit angestellten Analysen enthält er:

	von Tirol.	von Sibirien.		von Limburg.
nkoxyd . .	66,8	64,7		66,8
ieselerde .	24,1	25,3		24,9
asser . .	7,4	9,5		7,5
upfer . .	0,3	—	Blei und Zinn	0,3
ohlensäure .	—	—		0,4
	98,6	99,5		99,9

Nimmt man an, daß der Gehalt an kohlensaurem Salz nur zufällig ist, so würde der Kieselgalmey aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Kieselerde und 1 At. Wasser zusammengesetzt seyn.

(1) Smithson. (2) Berthier.

Galmey. (Calamines.)

1820. Das Zink wird theils aus den natürlichen
lensauren oder auch aus den kieselsauren Verbindungen
selben gewonnen. Erst Smithson wieß nach, daß die
minern, welche man ehedem als Galmey aufführte, in
Hauptarten zerfallen, nämlich in das wasserfreie oder
serhaltige kohlensaure Zink- und in das kieselsaure Zink
und ohne Wassergehalt. Wir führten bereits oben die
Arten dieses Minerals auf, allein selten kommen sie ge
von einander vor. Die Metallurgen unterscheiden dies
ten nicht und zählen dazu noch die Gemenge, welche sie
unter sich, theils mit kohlensaurem Eisen und Mangan
den. Es giebt sehr viele Gemenge dieser Art, die man
haupt in zwei Abtheilungen bringt und theils als wei
Galmey aufführt, der entweder kohlensaures oder kiese
res Zink ist nebst wenig Eisen, oder zu dem rothen
mey zählt, welcher ebenfalls eine kohlensaure oder kiesel
Verbindung ist, aber stets Eisenoxydhydrat enthält.

1821. Weißer Galmey. Er ist graulich oder
lichweiß und dicht; im Bruche eben, glanzlos und
3,5—4. Nach John enthielten zwei Varietäten davon

	Tarnowitz.	Rudipiter.
Zinkoxyd	60,17	53,50
Kohlensäure	[illegible]	[illegible]

1822. Rother Galmey. Dieser ist ziegelroth, bräunroth oder ockergelb, dicht oder erdig, eben im Bruche, glanz- und wiegt 4 bis 4,33. John fand in zwei Varietäten

	Rudipitar.	Beuthen.
Zinkoxyd	39,00	35,0
Kohlensäure	15,00	24,37
Wasser		10,63
Unaufgelöster Rückstand aus Kieselerde, Kalk, Eisen und Mangan bestehend	46,0	30,0
	100,0	100,0

Nach Karsten enthalten zwei andere Varietäten

	Scharley.	Michowitz.
Kohlensäure	27,41	25,10
Wasser	3,61	
Zinkoxyd	44,50	37,30
Manganoxydul	1,66	—
Manganoxyd	0,00	1,75
Eisenoxydul	3,27	—
Eisenoxyd	13,25	34,56
Kieselerde	0,66	0,83
Thonerde	3,58	0,40
	97,97	99,94

Die erstere von Karsten analysirte Varietät war gelb- h roth und späthig. Sie besteht aus kohlensaurem Zink, sen und Mangan nebst beigemengtem Eisenoxyd. Die eite Varietät war roth und glich einem dichten Thoneisenin; sie ist ein Gemenge von kohlensaurem Zink und Eisenyd. *)

Thonsaures Zink oder Gahnit, Automolith. (Aluminate de Zinc.)

1823. Dieses Mineral ist selten; man fand es zu Fahlun in kleinen regulären Octaedern von dunkelgrüner Farbe. Sein spez. Gew. ist 4,261. Vor dem Löthrohr ist es für sich

*) Der Galmey findet sich besonders im Übergangs- und selbst im jüngern Kalk, meist in regellosen Flötzen und in liegenden Stöcken mit Blei-, Kupfer- und Eisenerz. Der Kalk ist in der Nähe des Galmeys zu Dolomit umgeändert. Die Orte dieses Vorkommens sind Oberschlesien, Achen, Polen, Kärnthen rc. A. u. E.

unschmelzbar, mit Borax aber schmilzt es zu einem grüne in der Kälte farblos erscheinenden Glase. Es besteht a 24,25 Zinkoxyd, 9,25 Eisenoxyd, 60 Thonerde und 4, Kieselerde.

Betrachtet man die Letztere, so wie das Eisenoxyd a zufällige Gemengtheile, so bleibt noch eine Verbindung v Thonerde und Zinkoxyd, in welcher der Sauerstoff der erste sechsmal mehr beträgt als der des Zinkoxydes, was an t Zusammensetzung des Pleonasts erinnert.

Rothes Zinkoxyd (Brucite) und Franklinit oder Zinkeisenerz.

1824. Mit diesem Namen bezeichnet man zwei, d Hauptmasse eines sehr mächtigen und ausgedehnten Erzlage in New-Jersey bildende Zinkminern, welche, obgleich sie m einander vorkommen, sich doch sowohl durch ihre Farbe al ihre Mischung leicht von einander unterscheiden lassen.

Rothes Zinkoxyd. Es ist dunkel oranienfarb, sic dem blutrothen nähernd als unregelmäßige Körner un Mineralmassen eingewachsen. Spez. Gew. = 622; im Bruch glänzend, in einer Richtung blätterig, in der andern muscl lich. In dünnen Blättern durchscheinend. Vom Stahl wir es geritzt. Es läßt sich leicht pulvern und giebt ein oranie gelbes Pulver. An der Luft überzieht es sich mit eine

icht auf. Es enthält 66 Eisenoxyd, 16 rothes Manganoxyd und 18 Zinkoxyd. Die magnetische Eigenschaft dieses Minerals zeigt jedoch, daß die Analyse nicht ganz richtig seyn kann.

Zinklegirungen.

Das Zink kann mit Eisen und Zinn legirt werden; man wendet diese Legirung zwar nicht an, allein sie kommen doch bisweilen bei technischen Arbeiten vor.

1826. Legirung von Zink und Eisen. Schon im Jahre 1742 fand Malouin, daß man mit Zink eine Art von Weißblech herstellen kann. Taucht man nämlich eine wohl gereinigte Zinktafel in eine Salmiakauflösung, dann in geschmolzenes Zink und zieht sie schnell wieder heraus, so findet man sie mit einer gleichmäßigen fest anhaftenden Zinkkruste überzogen. Es ist übrigens nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Art Weißblech noch eine nützliche Anwendung finden wird. Vielleicht aber dürfte statt des reinen Zinks eine Legirung von Zink und Zinn vortheilhaft anwenden seyn.

Das Zink läßt sich mit dem Eisen nur schwierig verbinden, denn in der Schmelzhitze des Eisens verflüchtigt sich das Zink und das erstere Metall bleibt rein zurück. Daraus erklärt sich auch, warum zinkhaltige Eisensteine kein zinkhaltiges Roheisen geben. Dagegen ist eine niedrigere Temperatur weit geeigneter zur Bildung dieser Legirung; Rothglut leicht dazu hin, wenn man zu geschmolzenem Zink Eisenfeile giebt; es verbinden sich dann einige Prozente Zink damit. Auch das käufliche Zink enthält 1—2 Proz. Eisen.

Die Gegenwart des Eisens im Zink muß dem beim Reinigen des rohen Zinks üblichen Verfahren zugeschrieben werden; man schmelzt es nämlich in gußeisernen Kesseln, läßt es darin ruhig stehen und gießt es dann in Tafeln. Durch längere Berührung mit dem Eisen wird dieses nach und nach angegriffen, und man kann sogar nach Verlauf einer gewissen Zeit vom Boden des Kessels eine Zinkeisenlegirung abnehmen, aus welcher man durch Destillation Zink abscheiden

1830. Die Blende wird gewöhnlich durch Säuren zerlegt. *) Man behandelt einen Theil Blendepulver mit 3—4 Thl. Salpetersäure und erwärmt das Gemenge allmählig. Die Auflösung wird abgegossen und der Rückstand mit 1 Thl. Königswasser gekocht. Bleibt nun wieder ein Rückstand, so filtrirt man denselben und süßt ihn wohl aus. Gewöhnlich besteht derselbe aus schwefelsaurem Blei und Kieselerde. Ist derselbe trocken gewogen worden, so glüht man ihn, um den Schwefelgehalt kennen zu lernen, der aus dem Gewichtsverluste gefunden wird. Das rückständige Gemenge wird durch kohlensaures Natron zerlegt, wie dieß später bei der Bleiprobe gezeigt werden wird.

Die saure Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, Zink, Kupfer, Zinn, Eisen und Mangan. Will man vermeiden, daß auch Erdbasen damit gemengt sind, so behandelt man die Blende, ehe man solche zerlegt, mit verdünnter Salzsäure. Die Schwefelsäure ausgenommen, welche man durch Chlorbarium bestimmt, so wird die Blende bei der Analyse gerade so behandelt wie der Galmey.

1831. Berthier schlug eine Probirmethode vor, welche wegen der Schnelligkeit, mit der sie ausgeführt werden kann, Vortheile darbieten dürfte. Das Zink verbindet sich leicht mit dem Kupfer und bildet damit eine, selbst in der Weißglühhitze sich nicht verändernde Legirung, wenn das Zink darin nicht über 10 Proz. beträgt. Man kann also das

1832. Die Legirungen von Eisen und Zink lassen sich leicht zerlegen; man löst sie in Salpetersäure auf und fället das Eisenoxyd daraus mittelst überschüssigem Ammoniak, welches das Zinkoxyd auflöst.

Legirungen von Zink und Zinn werden gleichfalls mit Salpetersäure behandelt, welche Ersteres auflöst und das Zinn in unlösliche Zinnsäure verwandelt.

Das Zink, seine Minern und die Hüttenprodukte aus denselben, enthalten oft Kadmium; wie dieses aufgefunden und quantitativ bestimmt wird, soll im folgenden Kapitel gezeigt werden.

---

fingfabrikation anwendete, gebräuchlich. Zu dem Ende werden 100 Thl. Kupferblech oder Kupferfeilspäne mit 25 Thl. geröstetem Zinkerz und mit 12 1/2 Thl. Kohlenstaub vermengt und in einem Thontiegel geschmolzen. Der Zinkgehalt wird aus der Gewichtszunahme des Kupfers gefunden. A. a. E.

Capitel V.

Kadmium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1833. Es wurde dieses Metall im Jahre 1818 von Herrmann in Zinkblumen entdeckt, welche man mit Arsenik verunreinigt glaubte. Gleich diesem besitzt nämlich das Kadmium die Eigenschaft, sich leicht zu verflüchtigen und auch ein gelbes Sulphurid zu bilden. Übrigens lassen sich beide Metalle in anderer Beziehung leicht von einander unterscheiden und das Kadmium hat dagegen wieder sehr viel Ähnlichkeit mit dem Zink, mit welchem es auch gewöhnlich in der Natur vorkommt. Eine genaue Beschreibung dieses Metalles und eine gründliche Untersuchung seiner wichtigsten Verbindungen verdanken wir Stromeyer.

Bereits wendet man das Kadmium mit Schwefel verbunden als eine sehr haltbare gelbe Farbe in der Ölmalerei an, und ohne Zweifel würde man schon viel häufiger Gebrauch davon machen, wenn es wohlfeiler wäre.

rothglüht und verflüchtigt sich nur etwas später als das Quecksilber. Der fast geruchlose Dampf verdichtet sich eben so leicht als die Quecksilberdämpfe zu Tropfen, welche auf ihrer Oberfläche krystallisiren.

In gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Kadmium nicht stärker als das Zinn; erhitzt man es dagegen an der Luft, so verbrennt es ebenso leicht als dieses und verwandelt sich in ein bräunlich-gelbes, feuerbeständiges Oxyd. Die Salpetersäure löst es leicht auf. Von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und sogar von Essigsäure wird es unter Wasserstoffentbindung angegriffen, aber dieser Angriff ist nur schwach, besonders von der Essigsäure, selbst wenn Wärme angewendet wird. Die Auflösungen sind farblos und werden durch Wasser nicht gefällt.

Die Alkalien oxydiren dieses Metall unter Mitwirkung der Wärme. Mit salpetersaurem und chlorsaurem Kali detonirt es gleich dem Zinn.

1035. Mit den meisten Metallen verbindet sich das Kadmium, wenn es, um die Oxydbildung zu verhindern, unter Ausschluß der Luft damit erhitzt wird. Die erzeugten Legirungen sind meist spröde und farblos; übrigens hat man bisher nur wenige genau untersucht.

Die Kupferlegirung ist weiß, ins Gelbliche spielend und im Innern kleinblättrig. Sie ist sehr spröde, denn schon 1 Proz. Kadmium ertheilt dem Kupfer eine bedeutende Sprödigkeit. Erhitzt man diese bis zum Schmelzen des Kupfers, so verflüchtigt sich das Zink vollständig daraus. Man hat demnach bei der Messingfabrikation nicht zu befürchten, daß Kadmium in dieser Legirung bleiben und schaden könnte. Es ist deshalb auch erklärlich warum die Tutia gewöhnlich Kadmium enthält.

Die Legirung von Platin und Kadmium gleicht äußerlich dem Arsenikkobalt sehr; sie ist silberweiß, sehr fein blätterig, spröde und schwer schmelzbar. 100 Thl. Platin mit Kadmium so lange erhitzt bis der Überschuß des Letzteren sich vollständig verflüchtigt hat, behalten 117,5 davon zurück.

Auch mit Quecksilber vereinigt sich das Kadmium schon in der Kälte sehr leicht. Das erzeugte Amalgam ist silber-

weiß, hat ein körniges Gefüge und krystallisirt in Octaedern. Es ist hart und spröde und schwerer als das Quecksilber. Ein aus 100 Quecksilber und 27,78 Kadmium bestehendes Amalgam schmelzt schon bei 75°.

1836. Das Kadmium wird immer aus Zinkminern gewonnen. Da es noch flüchtiger als dieses Metall ist, so fängt man die kadmiumreichen ersten Produkte der Destillation auf. Um beide Metalle aber vollkommen von einander abzuscheiden, löst man die kadmiumhaltigen Substanzen in Schwefelsäure auf.

Man leitet durch die noch saure Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch das Kadmium als gelbes Schwefelmetall gefällt wird. Der Niederschlag, der häufig auch Schwefelkupfer und Schwefelzink enthält, wird filtrirt und ausgesüßt; hierauf löst man ihn in konzentrirter Salzsäure auf und verjagt durch Abdampfen die überschüssig angewendete Säure. Der Rückstand wird nun in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak im Überschuß versetzt, um das gebildete kohlensaure Zink und Kupfer wieder aufzulösen. Hat man den Niederschlag von kohlensaurem Kadmium gut ausgesüßt und getrocknet, so glüht man ihn, um die Kohlensäure zu verjagen; das rückständige Oxyd kann sodann in mäßiger Rothglühhitze in einer Glas- oder Thonretorte, nachdem es mit Kienruß gemengt worden, redu-

Kadmiumoxyd. (Oxide de Cadmium.)

1857. Bis jetzt kennt man bloß ein Oxyd vom Kadmium, dessen Farbe nach Umständen wechselt; es ist bräunlich gelb, hellbraun und dunkelbraun, oder selbst schwärzlich. Dieses Oxyd ist sehr feuerbeständig und verliert selbst in der größten Hitze seinen Sauerstoff nicht. Wird es mit Kohle gemengt, so reduzirt es sich schon ehe es rothglühend wird, äußerst schnell. Im schmelzenden Borax löst es sich leicht auf und giebt eine durchsichtige Glasperle. Im Wasser ist es unlöslich, bildet aber damit ein farbloses Hydrat, welches allmählig Kohlensäure aus der Luft anzieht, und sein Wasser in der Hitze leicht verliert.

Die fixen Alkalien lösen vom Kadmium nur wenig auf, begünstigen aber dessen Verbindung mit Wasser; dagegen wird es vom Ammoniak aufgelost. Wird diese Auflösung abgedampft, so verfluchtigt sich das Ammoniak wieder und das Kadmiumoxyd bildet eine gallertartige Hydratmasse.

Mit den Säuren verbindet sich dieses Oxyd zu Salzen und zeigt sich als eine ziemlich starke Basis, indem es sehr beständige und bestimmt charakterisirte Verbindungen bildet. Man stellt das Oxyd gewöhnlich dar, indem man seine Salze durch Kali oder Natron fället; der Niederschlag ist ein Hydrat, kann aber durch Rothgluhen seines Wassers beraubt werden. Es besteht aus 1 At. Kadmium = 696,77 und 1 At. Sauerstoff = 100.

Chlorkadmium. (Chlorure de Cadmium.)

1858. Das Chlorkadmium krystallisirt in kleinen, rechtwinklichen Säulen, die leicht in der Wärme auswittern und sehr auflöslich sind. Es kommt noch unterhalb der Rothglut in den feurigen Fluß, nachdem es sein Krystallwasser verloren hat, und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen durchsichtigen, etwas metallisch glänzenden Masse, die an der Luft bald wieder zu Staub zerfallt. In höhern Hitzgraden sublimirt sich das Chlorkadmium. Es enthält 1 At. Kadmium = 696,77 und 2 At. Chlor = 442,64.

Man bereitet es durch Auflösen des Kadmiummetalls oder seines Oxydes in Salzsäure.

Bromkadmium. (Bromure de Cadmium.)

1839. Das Brom wirkt nur auf das Kadmium ein, wenn man es in Dämpfen über das fast rothglühende Metall leitet. Das sich bildende Bromkadmium kondensirt sich an den Wänden der Röhre. Auch wenn man Brom, Wasser und Kadmium zusammen erhitzt, bildet sich diese Verbindung. Sie ist sehr löslich im Wasser und krystallisirt aus konzentrirter Auflösung beim Erkalten in langen, weißen, nadelförmigen Säulen. Es verhält sich übrigens dem Chlorkadmium sehr ähnlich und löst sich im Alkohol, Äther, in konzentrirter Essigsäure, so wie in Salzsäure unverändert auf. Es besteht aus 1 At. Kadmium = 696,7 und 2 At. Brom = 978,5.

Jodkadmium. (Iodure de Cadmium.)

1840. Das Jod vereinigt sich sowohl auf nassem als auf trocknem Wege mit dem Kadmium und die Verbindung krystallisirt in schönen sechsseitigen Tafeln. Diese Krystalle sind farblos, durchsichtig und an der Luft unveränderlich. Sie schmelzen äußerst leicht durch Erwärmung, zersetzen sich aber in höhern Hitzgraden und entlassen Jod. Im Wasser und Alkohol sind solche leicht auflöslich. Sie bestehen aus 1 At. Kadmium = 696,7 und 2 At. Jod = 1566,0.

Schwefelkadmium. (Sulfure de Cadmium.)

1841. Bisher war nur eine Schwefelungsstufe des

lung, wenn man ein Gemenge von Schwefel und Kadmiumoxyd erhitzt. Am leichtesten bereitet man sich dasselbe, wenn entweder Schwefelwasserstoff oder ein aufgelöstes Schwefelalkalimetall mit einer Kadmiumauflösung zusammengebracht wird.

Dieses Schwefelmetall läßt sich wegen seiner Schönheit und Beständigkeit, und weil es sich äußerst leicht mit andern Farben vorzüglich mit Blau mischen läßt, sehr vortheilhaft in der Malerei anwenden. Schon bereitet man es sowohl in Deutschland als in Paris zu diesem Zwecke im Großen. *) Es besteht aus 1 At. Kadmium = 696,7 und 1 At. Schwefel = 201,1, oder enthält in 100 Thl. 77,6 K. und 22,4 S.

Phosphorkadmium. (Phosphure de Cadmium.)

1842. Das durch direkte Vereinigung seiner Bestandtheile bereitete Phosphorkadmium ist grau, schwach metallisch glänzend und ziemlich spröde. Auf glühende Kohlen geworfen brennt es mit schöner Phosphorflamme und verwandelt sich in phosphorsaures Salz. Die Salzsäure zersetzt es unter Entbindung von Phosphorwasserstoff.

Kadmiumsalze.

1843. Die Kadmiumsalze sind noch nicht alle speziell untersucht worden, aber Stromeyer lehrte uns ihre Eigenschaften im Allgemeinen sehr genau kennen. Das Kadmiumoxyd ist eine starke Basis, die fast nur farblose Salze bildet. Die im Wasser auflöslichen schmecken sehr herb, metallisch, sind krystallisirbar und zeichnen sich durch folgende Eigenschaft aus:

Die fixen Ätzalkalien fällen das Kadmiumoxyd als weißes, im Überschuß des Fällungsmittels nicht auflösliches Hydrat, wodurch es sich vom Zinkoxyd unterscheidet. Durch

*) Schlesisches Kadmiumgelb soll nach den vom Gewerbsverein in Berlin angestellten Versuchen dem Chromgelb im Feuer des Tons nicht nachstehen; mit Kremserweiß, Neapelgelb, Ocher, Zinnober, Krapplack, Kobaltblau stand es gut, aber nicht mit Kupferfarben. A. a. E.

Ammoniak wird es ebenfalls weiß gefällt, im Überschuß desselben löst sich aber der Niederschlag auf. Die kohlensauren Alkalien fällen kohlensaures wasserfreies Kadmiumoxyd, während aus Zinksalzen unter gleichen Umständen ein hydratisches Salz gefällt wird. Durch kohlensaures Ammoniak wird ein im Überschusse desselben nicht auflöslicher Niederschlag gebildet, wodurch es sich wesentlich vom Zink unterscheidet.

Phosphorsaures Natron fället die Kadmiumsalze weißpulverig, während es in Zinksalzen einen schuppig-krystallinischen Niederschlag erzeugt. Schwefelwasserstoff und die schwefelwasserstoffsauren Salze präzipitiren das Kadmium orangegelb; der Niederschlag hat Ähnlichkeit mit Schwefelarsenik, und kann deshalb wohl dafür angesehen werden; er ist übrigens mehr pulverig und fällt schneller nieder, löst sich auch leichter in konzentrirter Salzsäure auf und unterscheidet sich besonders durch seine Feuerbeständigkeit vom Schwefelarsenik.

Durch das gelbe Cyaneisenkalium werden die Kadmiumauflösungen weiß gefällt. Gallustinktur verändert sie nicht. Durch Zink wird das Kadmium metallisch niedergeschlagen.

Schwefelsaures Kadmium. (Sulfate de Cadmium.)

1844. Das schwefelsaure Kadmium krystallisirt in ge-

Man bereitet dieses Salz, indem man entweder das tallische Kadmium oder dessen Oxyd in Schwefelsäure löst.

alpetersaures Kadmium. (Nitrate de Cadmium.)

1845. Es krystallisirt dasselbe in Säulen oder Nadeln, : in strahlenförmigen Massen zusammengehäuft sind, und cht an der Luft zerfließen. Das Salz besteht aus 1 At. yd und 1 At. Säure und nimmt beim Krystallisiren 8 At. asser auf.

hosphorsaures Kadmium. (Phosphate de Cadmium.)

1846. Es ist pulverförmig, im Wasser unlöslich und milzt in starker Rothglut zu einem durchscheinenden Glase: 100 Thl. enthält es 64 Basis und 36 Säure.

orsaures Kadmium. (Borate de Cadmium.)

1847. Man erhält es, indem man neutrales schwefelres Kadmium durch Borax fället. Der Niederschlag ist Wasser fast unlöslich und besteht im wasserfreien Zustand 72,12 Oxyd und 27,88 Säure.

Kohlensaures Kadmium. (Carbonate de Cadmium.)

1848. Das kohlensaure Kadmium ist pulverförmig und löslich im Wasser. In der Hitze verliert es seine Säure d besteht aus 25,68 Kohlensäure und 74,32 Oxyd.

Analyse kadmiumhaltiger Körper.

1849. Bisher fand man das Kadmium nur in den Zinkern, so wie in den Produkten der Zinkhütten und zwar öhnlich nur in sehr geringer Menge. Es kommt z. B. in braunen ungarischen Blende, die sehr schwefeleisenhaltig viel Schwefelkadmium vor. Das käufliche Zink enthält

gewöhnlich nur sehr wenig Kadmium, theils weil dieses Metall so flüchtig ist, theils weil es nur in geringer Quantität in den Zinkerzen sich findet; die Ofenbrüche haben jedoch gerade wegen ihrer Flüchtigkeit noch am meisten davon aufweisen und zwar gewöhnlich 1 bis 2 Prozente.

Selten hat man etwas anderes zu analysiren als Gemenge von Zink und Kadmium oder Kupfer und Kadmium. Die beiden ersteren sind leicht von einander zu trennen. Das Zink fället das Kadmium aus seinen Auflösungen, oder das kohlensaure Ammoniak löst von den zugleich gefällten zwei kohlensauren Salzen das kohlensaure Zink wieder auf, so bald es im Überschuß zugegeben wird; damit aber die Einwirkung vollständig erfolge, digerirt man das Gemenge einige Zeit lang.

Kupfer und Kadmium können ebenfalls durch kohlensaures Ammoniak von einander getrennt werden. Auch Schwefelwasserstoff läßt sich zu dem Ende vortheilhaft anwenden, weil das Kupfer zuerst davon gefällt wird. Verfährt man nur einigermassen vorsichtig dabei, so läßt sich alles Kupfer scheiden und man hat zuletzt das Kadmium noch sehr rein.

Hätte man ein Gemenge von den drei erwähnten Metallen, so ließe sich das Kadmium wiederum zuerst durch kohlensaures Ammoniak davon abscheiden und die kupfer- und zinkhaltige Auflösung würde dann behandelt werden wie eine Auflösung von Messing.

Capitel VI.

ckel. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

350. Seit langer Zeit schon kennt man ein Mine- elches die Alten Kupfernickel oder falsches Ku- nannten. Hierne erwähnt desselben bereits 1694. tellte es stets zu den Kupfer- oder Kobaltminern, bis end- :onstedt 1751 ein neues Metall, das Nickel darin ent- Lange war die Existenz des Nickels zweifelhaft, weil ieses Metall nur äußerst schwierig von den letzten An- des gewöhnlich damit verbundenen Arseniks, Kobalts Eisens scheiden konnte *); jetzt aber waltet darüber mehr der geringste Zweifel ob.

1851. Das Nickel ist dem Kobalt sehr ähnlich. Man es ganz rein darstellen, wenn man seine Oxyde durch rstoff reduzirt. Zum Schmelzen bedarf es einer sehr Temperatur. Wird die Reduktion desselben durch bewirkt, so schmilzt es bei 150° Wedgw., allein nach puti enthält es dann Kohlenstoff, und hinterläßt auch einer Auflösung in Säuren gleich dem Stahl einen en Rückstand. Nach Roß und Yrwing erhält man ein kohlenreiches Nickel, wenn man Nickeloxyd mit Koh- ub oder Harz mäßig erhitzt und die Masse nachher mit tersäure behandelt, welche das reine Nickel auflöst und kohlennickel zurückläßt. Es ist dieses dem Graphit ähn- nd ohne Zweifel auch wirklicher Graphit, d. h. schup- Kohlenstoff ohne Nickel.

Das Nickel ist grauweiß und steht hinsichtlich seiner zwischen Silber und Stahl. Im Bruche ist es hackig

---

Durch die vielen und sorgfältig angestellten Versuche Bergmans wurde diese Entdeckung bestätigt. A. u. E.

und als sehr zähes Metall auch ziemlich dehnbar. Seine Dichtigkeit wurde verschieden gefunden, je nachdem man geschmolzenes oder geschmiedetes Metall nahm und zwar von

	Geschmolzenes Nickel.	geschmiedetes desgl.
Richter	8,279 . . .	8,696
Tupputi	8,380 . . .	8,820
Tourte	8,402 . . .	8,932
Vauquelin und Haüy .	8,402 . . .	9,000

Es ist magnetisch, gleich dem Kobalt und Eisen, jedoch schwächer als dieses, indem nach Wollaston die magnetische Kraft des Eisens zu der des Nickels wie 4:1 verhält.

In trockner Luft oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber in feuchter. In der Rothglühhitze verwandelt es sich durch den Kontakt mit der Luft in Oxyd, allein man ist fast nie im Stande das Metall auf diesem Wege vollständig zu oxydiren, denn nach Tupputi nimmt es nur 4—5 Proz. Sauerstoff auf. Diese Erscheinung erklärt sich ohne Zweifel aus der galvanischen Einwirkung des Metalls gegen das Oxyd. Das Arsenik und mehrere andere Metalle zeigen ein ähnliches Verhalten.

Das Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung von Säuren durch das Nickel zersetzt und nach Despretz zersetzt es das reine Wasser in der Rothglut. Konzentrirte Salpetersäure löst es unter Entbindung von Stickstoffoxyd auf; äußerst leicht ist es in Königswasser auflöslich.

Von Mineralsäuren und selbst von einigen Pflanzensäu- wird es aufgelöst; ebenso von Ammoniak, allein schwache uren greifen es nicht an. Nach Tupputi löst auch das sser etwas davon auf. Den Borax färbt es vor dem hrohr hyanzinthroth. Es besteht aus 1 At. Nickel = 369,75 d 1 At. Sauerstoff = 100 oder in 100 Thl. sind enthalten ,71 N. und 21,29 S.

Wird dieses Oxyd aus seinen Auflösungen gefällt, so bil- t es ein apfelgrünes Hydrat. Getrocknet ist dieses pulverför- g. Es läßt sich auch krystallinisch darstellen, wenn man eine moniakalische Auflösung des kohlensauren Nickels kocht. tputi räth dieses Verfahren zur Bereitung des reinen drats an. Es löst sich leicht in Säuren auf; in der Roth- t verliert es sein Wasser, an der Luft aber mäßig geglüht rd es Überoxyd. Es besteht dieses Hydrat aus 1 At. yd und 3 At. Wasser und enthält demnach 26 Proz. vom ztern.

Man bereitet das Nickeloxydhydrat durch Zersetzung r Nickelsalze mittelst Ätzkali oder Natron.

Nickelüberoxyd. (Peroxide de Nickel.)

1853. Das Überoxyd ist schwarz und als Hydrat schwarz- aun. Schon bei gelinder Hitze entbindet sich aus Letzterem s Wasser und endlich auch Sauerstoff. In der Weißglut rwandelt es sich gänzlich in Oxyd. In Säuren löst es sich f und bildet damit Oxydsalze, während Sauerstoff sich tbindet. Mit Salzsäure bildet es ein Nickelchlorid, und lor wird frei. Im Ammoniak löst es sich unter Entbin- ing von Stickgas auf, wobei dann Nickeloxydammoniak er- ngt wird. Das Kobaltüberoxyd besitzt diese Eigenschaft cht. Es besteht das Nickelüberoxyd aus 2 At. Nickel = 739,41 d 3 At. Sauerstoff = 300.

Man bereitet es, indem man salpetersaures Nickel in äßiger Hitze glüht, oder noch leichter, wenn man Chlor in isch gefälltes Nickeloxydhydrat leitet. Thénard wendet dem Ende eine Chlorkalkauflösung an.

---

die Glasflüsse hyazinthroth; in der Hitze ist die Farbe dunkel, beim Abkühlen aber wird sie heller. A. u. E.

Chlornickel. (Chlorure de Nickel.)

1854. Das dem Oxyd entsprechende Chlorid des Nickels erhält man ganz einfach durch Auflösen des ersteren in Salzsäure. Auch das Nickelmetall löst sich in Salzsäure auf, wobei sich Wasserstoffgas entbindet, und ebenfalls Chlornickel gebildet wird. Dampft man die Flüssigkeit ab, so erhält man apfelgrüne Krystalle oder wasserhaltiges Nickelchlorid. Es löst sich dasselbe in 1 ½ Thl. Wasser von 10° C auf, schmeckt wie die Nickelsalze und zerfließt an der Luft. Auch im Alkohol löst es sich auf und färbt dessen Flamme blaßblau.

In der Hitze verliert es sein Wasser und verwandelt sich in eine gelbe ocherige Masse, welche wasserfreies Chlorid ist. Kommt diese jedoch wieder mit Wasser zusammen, so wird sie aufs Neue grün. Aus der gelben Farbe des wasserfreien Nickelchlorides läßt sich die grüne Farbe der aus einem Gemenge von Chlorkobalt und Chlornickel bestehenden sympathetischen Tinte erklären.

Das Nickelchlorid enthält

1 At. Nickel	369,7	45,5	100
2 At. Chlor	442,6	54,5	
1 wasserfreies Chlorid	812,3	48	100
20 At. Wasser	896,0	52	
1 At. krystallis. Nickelchlorid	1708,3		

Nach Tupputi scheint das Chornickel sich mit salzsau-

1855. Erhitzt man Chlornickel sehr stark, so erleidet es eine merkwürdige Veränderung. Nach Proust bildet es gelbe Dämpfe, welche sich in schönen, goldähnlichen Schuppen oder Blättchen kondensiren. Einige Tage der Luft ausgesetzt ziehen diese Krystalle wieder Feuchtigkeit an und werden grün. In Salzsäure lösen sie sich, selbst bei Erwärmung, nur schwierig auf. Proust betrachtet sie als einfaches sublimirtes Nickelchlorid, wogegen Lassaigne sie für ein besonderes Chlorid hält, welches 66 Proz. Chlor enthält und sonach dem Nickelüberoxyd entsprechen würde.

Die Natur dieser Verbindung, welche von konzentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, ist übrigens noch nicht genau erforscht; sie bildet sich auch, wenn man Chlor direkte auf Nickel einwirken läßt.

Bromnickel. (Bromure de Nickel.)

1856. Läßt man über dunkelrothglühende Nickelfeilspähne Bromdämpfe streichen, so werden diese absorbirt und das Nickel färbt sich bräunlich. Stark geglüht wird diese Verbindung dem Musivgolde ähnlich und sublimirt sich endlich theilweise, indem zugleich eine Zersetzung beginnt. Wasser, Brom und Nickel wirken in der Siedhitze dergestalt, auf einander ein, daß sich Bromnickel bildet. Die Flüssigkeit ist grün, wird durch Konzentriren bräunlich, und giebt endlich beim Erkalten schmutzig weiße, zerfließliche Krystalle. Läßt man eine Auflösung von Bromnickel an der Luft stehen, so setzt sich etwas Nickeloxyd daraus ab; dampft man hierauf die Solution zur Trockne ab, so bleibt ein röthliches Bromid, welches leicht an der Luft zerfließt und in Alkohol, Äther, Salzsäure und Ammoniak auflöslich ist.

Das sublimirte Bromnickel löst sich langsamer in Wasser auf als das andere.

Jodnickel. (Iodure de Nickel.)

1857. Es ist braun, schmelzbar, im Wasser löslich und färbt dieses grün; es bildet sich sowohl durch direkte Einwirkung des Jods auf Nickel, als auch wenn man Nickeloxyd in Salzsäure auflöst.

Chlornick otosulfure de

1854. Das
erhält man gan
säure. Auch
bei sich Wa
gebildet wi
man apfe
Es löst
schmeck
im A

barstellen, wenn man
reduzirt. Sehr wohl
ammenschmelzen des Arsenik
Das sich bildende Schwe
Schwefelkalium und das Schwe
Mittelst dieses Verfahrens, das
scheidet man das Nickel aus seinen

lässt sich auch darstellen, wenn man koh
der Nickeloxyd mit überschüssigem Schwe
erzeugte Schwefelnickel schmilzt zu einem
men. Das nach Wöhlers Verfahren dar
ist bronzegelb ins stahlgraue spielend und
nur in Form glänzender Blättchen oder Schüpp
ist nicht magnetisch, spröde und ziemlich hart.
Salpetersäure und im Königswasser löst es sich auf.

Man findet es als Haarkies in der Natur; es ist
ein seltenes Mineral, kommt auf dem Harze und im Sie
gerlichen vor und enthält 1 At. Nickel = 369,75 und 1 At.
Schwefel = 201,16 oder in 100 Thl. 64,58 N. und 35,42 S.

1859. Das Schwefelnickel kann auch ein Hydrat bil
den, und dieses entsteht, wenn man Nickelsalze durch Schwe

in essigsaurem Nickel weit leichter Schwefelnickel als in schwefelsauren und salpetersauren Salze. Das aus essigsaurem Nickel erhaltene Sulphurid stellt sich in gelben, metallisch glänzenden Blättchen dar, ganz dem geschmolzenen Schwefelnickel ähnlich.

Die einfachen Schwefelalkalimetalle und das schwefelwasserstoffsaure Ammoniak zersetzen äußerst leicht alle Nickelsalze, und sind deshalb auch sehr empfindliche Reagenzien für Nickel. Aus konzentrirteren Auflösungen fällen sie dieses in Form bräunlich schwarzer Flocken, sehr verdünnte Solutionen werden dagegen nur grün gefärbt und erst bei längerem Stehen setzt sich auch ein schwarzbrauner Niederschlag daraus ab. Wendet man Schwefelkalium oder Natrium besonders aber Schwefelwasserstoffammoniak an, so bleibt in der Auflösung eine noch merkliche Spur von Nickel.

Wird das gefällte hydratische Schwefelnickel bei 100° getrocknet, so behält es sein Wasser, in der Rothglut aber verliert es dasselbe und entbindet schweflichte Säure, indem Einfach-Schwefelnickel mit Unter-Schwefelnickel zurückbleibt.

Unter-Schwefelnickel. (Sous-Sulfure de Nickel.)

1860. Läßt man nach Arfwedson Wasserstoff über rothglühendes schwefelsaures Nickel streichen, so entbindet sich schweflichte Säure und Wasser, und es bleibt ein Sulphurid als Rückstand, welches genau halb so viel Schwefel als das vorige enthält. Es ist schmelzbar und magnetisch. Berthier erhielt eine ähnliche Verbindung, als er schwefelsaures Nickel im kohlengefütterten Tiegel bei 150° Wedgw. reduzirte.

Phosphornickel. (Phosphure de Nickel.)

1861. Es ist weiß, sehr spröde, nicht magnetisch und enthält nach Pelletier 16 Proz. Phosphor. Man bereitet es, indem man ein Gemenge von Nickeloxyd, Kohle und saurem phosphorsaurem Kalk glüht. Noch leichter läßt es sich darstellen, wenn Phosphorstücke auf rothglühendes Nickel

geworfen werden. Dieses Phosphormetall und das Phosphorsilber haben die merkwürdige Eigenschaft, in der Hitze mehr Phosphor aufzunehmen, als sie in der Kälte zurückhalten können.

Arseniknickel. (Arséniure de Nickel.)

Man kennt deren drei: ein künstliches und zwei natürliche.

1862. Halb-Arseniknickel. Berthier bereitet es durch heftiges Glühen des arsenikfauren Nickels in einem Kohlentiegel. Die Säure und die Basis werden reduzirt und ein Theil Arsenik verflüchtigt sich, während das Arseniknickel als geschmolzene Masse zurückbleibt. Diese enthält 1 At. Arsenik = 470 und 2 At. Nickel = 738.

1863. Einfach-Arseniknickel oder Kupfernickel. Dieses sehr häufig vorkommende Nickelerz findet sich in Gängen mit Silber, Kobalt und Kupfer. Man fand es bis jetzt vorzüglich in Sachsen, Hessen und Böhmen. Auch zu Allemont in Frankreich kommt es vor.

Dieses Erz ist blaß röthlich-gelb, metallisch glänzend, im Bruche uneben und körnig und riecht, mit dem Stahl geschlagen, nach Knoblauch. Krystallisirter Kupfernickel ist äußerst selten; man fand ihn bis jetzt nur in Riechelsdorf in Hessen. In starker Rothglut schmilzt dieses Mineral ohne

der Kupfernickel. In der Rothglut verliert sie Arsenik und wird Einfach-Schwefelnickel. Sie ist als Mineral unter dem Namen Arseniknickel bekannt und enthält 1 At. Nickel und 2 At. Arsenik.

Schwefel-Arseniknickel.

1865. Eine solche Verbindung findet sich in der Natur als Nickelglanz, aber auch die Hütten liefern ein hierher gehöriges Produkt, die Kobaltspeise.

Der Nickelglanz ist nicht krystallinisch, theils feinkörnig, theils dicht. Im Feuer verknistert er; durch Destillation erhält man aus ihm Schwefelarsenik. Berzelius fand im Nickelglanz von Loos:

Nickel . . .	29,94
Kobalt . . .	0,92
Eisen . . .	4,11
Arsenik . .	45,37
Schwefel . .	19,34
Kieselerde . .	0,90
	100,58

der Theorie nach

1 At. Nickel . .	369	35,5
1 At. Schwefel .	201	19,3
1 At. Arsenik .	470	45,2
	1040	100,0

Vauquelin untersuchte ein Schwefel-Arseniknickel, welches viel Schwefelantimon enthielt.

1867. Kobaltspeise. Sie ist ein Gemenge von verschiedenen Schwefel- und Arsenik-Verbindungen, welche sich bei der Smaltebereitung absondern. Die Smalte ist ein blaues Glas, welches man erhält, wenn Kieselsand, Pottasche und geröstetes Kobalterz zusammengeschmolzen werden. Da die Röstung nie ganz vollständig geschieht, so entreißt das noch nicht oxydirte Kobalt dem bereits oxydirten Nickel und Kupfer Sauerstoff und reduzirt solche. Durch diese vortheilhafte Reduktion wird das blaue Kobaltglas viel reiner und das Nickel ist nicht verloren, indem es sich sammt dem Kupfer mit dem vorhandenen Schwefel und Arsenik verbindet und als ein König auf dem Boden der Schmelztiegel sich sammelt. Nach Berthier enthält die Kobaltspeise:

Nickel	49,0
Kobalt	3,2
Kupfer	1,6
Spießglanz	eine Spur
Arsenik	37,8
Schwefel	7,8
mechanisch eingemengten Sand	0,6
	100,0

Die Kobaltspeise kommt in den Handel und wird zur Darstellung des Nickels und seiner verschiedenen Verbindungen angewendet. Aus diesem Hüttenprodukt gewinnt man jetzt das Nickelmetall ziemlich wohlfeil durch ein erst weiter unten zu beschreibendes Verfahren. *)

Nickelsalze.

1868. Alle Nickelsalze sind grün, wenn nämlich die Säure nicht selbst eine charakteristische Farbe besitzt, wie dieß bei der Chromsäure der Fall ist. Die ihrer Zusammensetzung nach neutralen Salze reagiren stets sauer auf Lakmuspapier, wenn sie auflöslich sind. Sie schmecken anfangs süßlich adstringirend, dann herb metallisch; selbst die unlöslichen erzeugen endlich einen merklich metallischen Geschmack auf der Zunge. Sind die Nickelsalze auflöslich, so erregen sie, innerlich genommen, gewaltsames Erbrechen, ohne jedoch töd-

*) Wird die feingepulverte Speise erst für sich und dann mit Kohlenpulver

lich auf Thiere zu wirken, mit welchen man den Versuch anstellt.

Durch Erhitzen werden die meisten gelb, besonders wenn alles Wasser aus ihnen verflüchtigt ist. Schreibt man mit ganz neutralen Auflösungen auf Papier, so erscheinen bei gelinder Erhitzung gelbe Striche.

Das gelbe Cyaneisenkalium erzeugt in den Nickelsalzen einen gelblich weißen, nur schwach ins apfelgrüne spielenden Niederschlag, der in Ammoniak auflöslich ist. Die Auflösung ist schmutzig rosenroth und wenn sie abgedampft wird, so bildet sich aufs Neue ein flockiger Niederschlag von fahlrother Farbe und krystallinischem, glänzendem Ansehen. Saure Nickelauflösungen werden weder durch Eisen noch durch Zink zersetzt. Das letztere Metall kann neutrale Auflösungen theilweise zersetzen, ohne jedoch das Nickel daraus zu fällen. Es reagirt nur vermöge seines Strebens Doppelsalze mit dem Nickel zu bilden, oxydirt sich auf Kosten des Wassers und fället das Nickeloxyd theilweise. Auflösungen von Nickelsalzen, die etwas angesäuert worden, werden nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Ammoniak werden sie blau gefärbt, ohne daß hierdurch ein Niederschlag entsteht.

Gallustinktur fället die verdünnten Auflösungen weißlich, allein der flockige Niederschlag löst sich in einem Überschusse des Fällungsmittels oder der Salzauflösung wieder auf. In diesem Falle aber erzeugt ein zugesetzter Ammoniaküberschuß einen dunkelfarbigen Niederschlag.

Die Nickelsalze haben eine Neigung Doppelsalze zu bilden.

Die Schwefelalkalimetalle fällen Schwefelnickelhydrat aus den Nickelauflösungen, welches in einem Überschusse des Fällungsmittels etwas auflöslich ist. Kali und Natron zersetzen die Nickelsalze und fällen Nickeloxydhydrat daraus; dagegen werden die Doppelsalze des Nickels durch diese Alkalien nur theilweise zersetzt.

Schwefelsaures Nickel oder Nickelvitriol.
(Sulfate de Nickel.)

1369. Konzentrirte kochende Schwefelsäure wirkt kaum auf das Nickel ein, dagegen greift die verdünnte Säure es

in der Wärme an und es entbindet sich Wasserstoffgas. Nach vollendeter Auflösung des Metalls bleibt ein kohliger Rückstand, wenn nämlich das angewendete Nickel mittelst Kohle reduzirt war.

Der Nickelvitriol ist smaragdgrün, schmeckt anfangs süßlich adstringirend, dann herb metallisch. Er löst sich in 5 Thl. Wasser von 18° auf, ist aber weder in Äther noch in Alkohol auflöslich, weshalb er durch Letzteren sogar aus wässrigen Auflösungen gefällt wird. Es krystallisirt dieses Salz in geschobenen vierseitigen, vollkommen durchsichtigen Säulen, welche der Sonne ausgesetzt trübe werden. Beim Zerbrechen findet man sie aus vielen kleinen Octaedern zusammengesetzt. Bei 15—20° Wärme krystallisirt nämlich das schwefelsaure Nickel in Octaedern, woraus sich dann diese Formveränderung erklärt. An der Luft verwittert es und wird weiß. In der Rothglühhitze verliert es sein Wasser, und es bleibt ein wasserfreies schwefelsaures Salz zurück, welches endlich bei noch stärkerem Glühen sich vollkommen zersetzt und Oxyd hinterläßt. Es wird leicht durch Kohle reduzirt und bildet ein basisches Salz. Das krystallisirte Salz besteht aus 1 At. Nickeloxyd = 469,75, 1 At. Schwefelsäure = 501,16 und 14 At. Wasser = 787,50; es enthält in 100 Thl. 26,7 N. 28,5 S. und 44,8 W.

Das einfachste Verfahren zur Darstellung des Nickelvitriols ist die Auflösung des kohlensauren Nickels in Schwe-

ı Kali gemischt wird. Die Auflösung liefert Krystalle lche mit dem schwefelsauren Magnesia-Ammoniak isomorph) etwas heller smaragdgrün als der Nickelvitriol sind. Sie necken herb und metallisch und lösen sich in acht oder neun eilen Wasser von 10° auf. Erhitzt bis zum Rothglühen rden sie gelb, braun und endlich schwarz und zersetzen sich nzlich, so daß der Rückstand nur aus schwefelsaurem Kali d Nickeloxyd besteht. Dieses Doppelsalz enthält 1 At. wefelsaures Kali, 1 At. schwefelsaures Nickel und 12 At. asser oder in 100 Thl. 39,8 vom erstern, 35,5 vom zwei- und 24,7 Wasser.

1871. Schwefelsaures Nickeloxyd-Ammoniak. an erhält es wie das vorige, mit welchem es auch isorph ist. Es ist hellgrün, schmeckt herb und kühlend zuich. In 4 Thl. Wasser löst es sich auf und zersetzt sich der Rothglut so vollständig, daß nur Nickeloxyd als Rückand bleibt. Es enthält 1 At. schwefelsaures Nickel, 1 At. wefelsaures Ammoniak und 1 At. Wasser oder in 100 Thl. ,6 des ersteren, 27,7 vom zweiten und 34,7 Wasser.

1872. Schwefelsaures Zinkoxyd und Nickelyd. Tupputi erhielt dieses Doppelsalz, indem er Zink saurem schwefelsaurem Nickeloxyd auflöste; einfacher wäre jedoch, dasselbe durch Vermengen der beiden schwefelsau- ı Salze darzustellen. Das Doppelsalz krystallisirt wie der kelvitriol, ist hellgrün, in 3—4 Thl. kalten Wassers auflich und verwittert an der Luft. Dieses schwefelsaure ppelsalz ist wahrscheinlich nur ein bloßes Gemenge, ähnden verschiedenen Gemengen von Eisen- und Kupferriol.

elenichtsaures Nickel. (Sélénite de Nickel.)

Das noch feuchte Salz ist ein weißes unlösliches Pul-, welches getrocknet blaß-apfelgrün wird. Das doppelt- enichtsaure Nickel ist eine auflösliche gummiähnliche Masse.

Salpetersaures Nickel oder Nickelsalpeter. (Nitrate de Nickel.)

1873. Das Nickel löst sich sowohl in konzentrirter als dünnter Salpetersäure unter Entbindung von Stickstoff-

oxyd auf, und es bildet sich salpetersaures Nickeloxyd. Wohlfeiler jedoch erhält man dieses Salz durch direkte Behandlung der Nickelminern oder der Kobaltspeise durch Salpetersäure. Das Salz ist grün, schmeckt wie der Nickelvitriol und löst sich in 2 Thl. Wasser von 10° auf. In trockner Luft verwittert es und in feuchter zerfließt es. In Alkohol löst es sich auf, krystallisirt aber daraus minder schön als aus wässrigen Auflösungen.

Erhitzt verliert es anfangs sein Krystallwasser und dann einen Theil seiner Säure, indem es sich in olivengrünes, unlösliches basisches Salz verwandelt. Noch stärker erhitzt zersetzt sich auch dieses und hinterläßt reines Nickeloxyd, das zuweilen noch mit Überoxyd gemengt ist.

Das neutrale salpetersaure Nickeloxyd enthält

1 At.	Nickeloxyd	469,75	40,95	100
1 „	Salpetersäure	677,02	59,05	
1 „	trocknes Salz	1146,77	62,97	100
12 „	Wasser	675,00	37,03	
1 „	krystallisirtes Salz	1821,77		

Das basische Nickelsalz enthält nach Proust 88 Proz. Basis und 12 Proz. Säure.

Der Nickelsalpeter bildet mit salpetersaurem Ammoniak auch ein krystallisirbares Doppelsalz von grüner Farbe.

Arsenikfaures Nickel. (Arséniate de Nickel.)

lichen Nickelsalze zusammenbringt. Kocht man das arsenikſaure Nickel anhaltend mit Ätzkali oder Natron, so wird es dadurch vollständig zerſetzt.

Löſt man arsenikſaures Nickel in einer Säure auf und ſättigt dieſe Auflöſung durch kohlenſaures Natron, so fällt ſtets zweidrittel-arsenikſaures Nickel nieder.

Das arsenikſaure Nickel begleitet als Nickelblüthe faſt immer den Kupfernickel und iſt ein Produkt ſeiner langſamen Oxydation an der Luft. Dieſe iſt gerade so zuſammengeſetzt wie das durch doppelte Wahlverwandtſchaft bereitete arsenikſaure Salz und enthält 1 At. Arsenikſäure = 1440 und 3 At. Nickeloxyd = 1407. Berthiers Analyſe einer Nickelblüthe aus Allemont gab

Nickeloxyd	35,2
Kobaltoxyd	2,5
Arsenikſäure	36,8
Waſſer	25,5
	100,0

Alle arsenikſauren Nickelſalze löſen ſich in Ammoniak auf. Gießt man in die Auflöſung Kali, so fällt nickelſaures Kali nieder, und aufgelöſt bleibt arsenikſaures Kali. Zur Analyſe nickelhaltiger Verbindungen läßt ſich das ſchwefelwaſſerſtoffſaure Ammoniak nicht anwenden, weil das Schwefelnickel darin auflöslich iſt.

Arsenichtſaures Nickel. (Arsénite de Nickel.)

1875. Dieſes Salz iſt in ſeinen Verhalten dem vorigen ſehr ähnlich, entbindet aber in der Hitze arsenichte Säure. Man findet in der Natur ein zweidrittel-arsenichtſaures Nickel mit 18 At. Waſſer. Wahrſcheinlich iſt das künſtlich dargeſtellte Salz auf gleiche Weiſe zuſammengeſetzt.

Phosphorſaures Nickel. (Phosphate de Nickel.)

1876. Das durch doppelte Wahlverwandtſchaft dargeſtellte Salz iſt weißlich, flockig, oder ſogar kryſtalliniſch, wenn es aus heißen Flüſſigkeiten gefällt worden, denn dann erſcheint es als glänzende, ſchön grüne Körner. Im Waſſer

ist es unlöslich, dagegen auflöslich in Säuren und selbst in Phosphorsäure. Durch Kohle wird es zersetzt. Konzentrirte Phosphorsäure wirkt nur schwach auf das Nickel, dagegen löst es die verdünnte Säure unter Wasserstoffentwicklung auf. Das phosphorsaure Nickel löst sich in Ammoniak auf. Kocht man diese Auflösung, so verflüchtigt sich das Alkali theilweise, die Flüssigkeit trübt sich und es fallen weißlich-grüne Flocken nieder, die ein Doppelsalz von basisch phosphorsaurem Nickel und Ammoniak sind.

Ätzkali und Natron, selbst wenn sie im Überschusse angewendet werden, können dieses phosphorsaure Salz nur theilweise zersetzen.

Kieselsaures Nickel. (Silicate de Nickel.)

1877. Das kieselsaure Nickel begleitet gewöhnlich den Chrysopras und wird Pimelit genannt. Es ist apfelgrün und erdig. Von Säuren wird es leicht angegriffen, gewöhnlich kommt es aber nur unrein vor. Klaproth fand im Pimelit von Kosemütz in Schlesien Kieselerde 35,0, Nickel 15,6, Thonerde 5,0, Eisenoxyd 4,7 und Wasser 38,1, nebst Kalk und Magnesia 1,6.

Borsaures Nickel. (Borate de Nickel.)

1878. Die Borsäure reagirt nicht auf Nickelmetall, [illegible]

ein schöner apfelgrüner Niederschlag, der auch nach dem Trocknen noch grün bleibt. Berthier fand in demselben: 1 At. Nickeloxyd, 1 At. Kohlensäure und 7 At. Wasser oder in 100 Thl. 47,5 N. 14,0 K. und 38,5 Wasser.

1880. Zwei Drittel kohlensaures Nickel. Es bildet sich, wenn eine Nickelauflösung mit doppeltkohlensaurem Natron zusammengebracht wird. Man erhält einen grünlich weißen, sehr leichten Niederschlag, der durch Trocknen sich nicht verändert. Berthier fand darin 2 At. Nickeloxyd, 3 At. Kohlensäure und 10 At. Wasser oder in 100 Thl. 48,3 N. 21,0 K. und 30,7 W.

Gewinnung des Nickels.

Man stellt das Nickel immer entweder aus Kupfernickel oder aus Speise dar. In beiden ist es mit Arsenik, Schwefel, Kobalt und Eisen verbunden, welchen Substanzen sich oft andere Metalle, besonders Kupfer, Antimon und Mangan beigesellen. Die vollständige Trennung des Kobalts und Arseniks erfordert besondere Aufmerksamkeit. Man stellte darüber zahlreiche Versuche an und erreichte endlich diesen Zweck besonders durch Berthiers Bemühungen, der eine Menge interessanter Thatsachen über das Verhalten des Nickels bekannt machte. Wir wollen nun die verschiedenen zur Darstellung des Nickels angewandten Methoden beschreiben.

1881. Tupputi's Verfahren. Man pulverisirt die Kobaltspeise und bringt sie mit 2½ Thl. Salpetersäure von 32° zusammen, die vorher mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden. Das Pulver löst sich nach und nach vollständig auf, indem sich viel Stickstoffoxydgas entbindet, und es setzen sich bei ruhigem Stehen Flocken von erdigen Stoffen und von Schwefel aus der Auflösung ab, welche nun alle Metalle als schwefelsaure, arsenikfaure und salpetersaure Salze enthält.

Man filtrirt jetzt die Auflösung und dampft sie bis zum vierten Theil ihres Volums ab, wodurch sich viel arsenichte Säure in Krystallen absetzt, die man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt.

Man dampft nun aufs Neue ab, um noch Wasser und Salpetersäure zu verjagen, und während die Solution noch heiß ist, gießt man kohlensaures Natron tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzu, um die Entbindung der Kohlensäure zu befördern. Sobald nun der vorhandene Säureüberschuß neutralisirt ist, fallen die vorhandenen arsenikfauren Salze nach Maßgabe ihrer mindern Löslichkeit nieder. Zuerst fällt arsenikfaures Eisenoxyd, dann das Kobalt und Kupfer und zuletzt arsenikfaures Nickel nieder.

Wenn es nicht schwierig ist das arsenikfaure Eisen wegzuschaffen, so ist dies auch beim Kobalt nicht der Fall, denn sobald der größere Theil desselben gefällt ist, so fällt endlich arsenikfaures Kobalt und Nickel gleichzeitig nieder. Der Niederschlag wird blaßgrün, und je nachdem man diese Fällung weit treibt ist die Trennung des Kobalts mehr oder minder vollständig.

Es bleibt in der Flüssigkeit schwefelsaures und salpeterfaures Nickel, nebst Spuren von Kobalt. Man verdünnt nun mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch. Dieses Gas wirkt nicht auf Nickel und Kobalt, fället aber die Arsenikfäure als flockigen Arsenikschwefel. (370) Sobald die Flüssigkeit anhaltend nach Schwefelwasserstoff riecht, auch nachdem kein Gas mehr hineinströmt und sie filtrirt worden ist, kann man überzeugt seyn, daß alles Arsenik abgeschieden ist. Man dampft nun die Flüssigkeit aufs Neue ab, um den

n Versuch im Kleinen ließe sich das erforderliche Eisen-
uantum leicht ausmitteln. Es würde dann die saure Auf-
sung keine freie arsenichte Säure, sondern nur arseniksau-
s Eisen enthalten, und daraus dann durch kohlensaures
atron nach und nach arseniksaures Eisenoxyd, Eisenoxyd-
ydrat, kohlensaures Kupfer, kohlensaures Kobalt und end-
ch ein Gemenge von kohlensaurem Kobalt und Nickel gefällt
erden können. Die so gereinigte Auflösung gäbe zuletzt
in fast eben so reines kohlensaures Nickel als die vorige.

1882. Erstes Verfahren von Berthier. Man
ulverisirt den Kupfernickel und schlämmt ihn, um alle er-
gen Stoffe davon abzusondern. Hierauf röstet man den
chlich, indem man anfangs, um das Schmelzen zu verhin-
rn, nur schwaches Feuer giebt und beständig umrührt. Man
uert nach und nach stärker, bis endlich die Masse roth-
lüht. Sobald sich keine arsenichtsauren Dämpfe mehr ent-
ickeln giebt man Kohlenstaub hinzu; dadurch wird viel ar-
niksaures Salz zersetzt und es erscheinen aufs Neue arse-
ichte Dämpfe. Diese Kohlenzugabe wiederhohlt man meh-
rmal.

Wurde auf diese Weise so viel als möglich Arsenik
rtgeschafft, so kocht man das geröstete Erz mit Königswas-
r bis zur vollständigen Auflösung. Die Flüssigkeit wird
un bei gelinder Hitze bis zur Trockne eingedampft und dann
er Rückstand wiederum in Wasser aufgelöst. Nun bleibt
iel arseniksaures Antimon zurück. Man fügt jetzt kohlen-
ures Natron hinzu, so lange sich noch ein weißer Nieder-
hlag bildet. Auch dieser ist noch arseniksaures Antimon,
as zuletzt etwas arseniksaures Kobalt und Nickel enthält;
a jedoch diese beiden sich durch ihre Farbe unterscheiden, so
ißt sich leicht wahrnehmen, wenn diese in merklicher Menge
it niederfallen.

Die Flüssigkeit enthält nun noch Kobalt, Nickel und
rseniksäure. Man giebt deshalb Eisenchlorid und hierauf
hlensaures Natron hinzu. Sogleich fällt nun gelblich-
eißes arseniksaures Eisenoxyd nieder, und wenn ein Über-
uß von Eisenchlorid zugegossen wurde, so präzipitirt sich

zuletzt gelblich braunes Eisenoxydhydrat, und man kann nu versichert seyn, daß keine Arsenikſäure mehr aufgelöst ist.

Es bleibt jetzt noch Kobalt und Nickel in Auflösun Man fügt kohlensaures Natron allmählig hinzu und hö damit auf, sobald der rosenfarbige Niederschlag grünlich werden beginnt. Die Flüssigkeit wird filtrirt und nachh aufs Neue kohlensaures Natron zugegeben; wodurch e Niederschlag entsteht, der noch einen Rest Kobalt enthäl größtentheils aber aus kohlensaurem Nickel besteht. M probirt nun von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit und sobald kein Kobalt mehr enthält hört man auf kohlensaures Natr zuzugießen; der Niederschlag wird filtrirt und das erhalte Gemenge von Kobalt und Nickel zur weitern Behandlu aufbewahrt. Die Flüssigkeit aber wird mit überschüssige kohlensauren Natron gekocht, wodurch man sehr reines hal kohlensaures Nickel erhält.

1883. Zweites Verfahren von Berthier. D Speise wird fein pulverisirt und so lange geröstet bis kei Arsenikdämpfe mehr fortgehen, wobei man darauf zu achte hat, daß anfangs das Feuer, wegen der Leichtflüssigkeit d Masse, nicht zu stark wird. Dem gerösteten Pulver fü man eine hinlängliche Menge metallischen Eisens hinzu, u alles vorhandene Arsenik in arsenikſaures Eisenoxyd dadur verwandeln zu können. Um das Eisenquantum aber zu be

1084. **Drittes Verfahren von Berthier.** Man hielt früher die Scheidung des Nickels vom Arsenik für sehr schwierig, allein seit dem man das Verhalten des Letztern näher kennt, ist es leicht sich das reinste Nickel aus Arsenikniekel darzustellen. Berthier suchte deshalb die Nickelerze von allen fremden Beimengungen zu sondern und erst ein reines Arsenikniekel darzustellen.

Man bewirkt dieß, wenn man die Speise mit einer hinreichenden Menge Bleiglätte, salpetersauren Blei's, schwefelsauren Blei's oder Salpeters schmelzt. Diese Körper reagiren auf die in der Speise enthaltenen Metalle, und oxydiren solche nach einander nach Maaßgabe ihrer leichtern Oxydirbarkeit. Das Eisen, Kupfer und Kobalt oxydiren sich vor dem Nickel; dieser dagegen konzentrirt sich verbunden mit Arsenik, im Tiegel als ein Metallklumpen.

Will man die Speise mit Bleiglätte behandeln, so wird sie zuerst in feines Pulver verwandelt und mit der doppelten Gewichtsmenge Glätte gemengt. Die Masse wird hierauf in einen Tiegel gethan und schnell bis zur starken Rothglut erhitzt. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel einen Blei- und Speise-König, nebst einer schwarzgrauen oder bläulichen Schlacke, welche die Oxyde der fremdartigen Metalle und etwas Nickeloxyd enthält. Sollte diese neue Speise noch kobalthaltig seyn, so müßte man sie aufs Neue mit ein oder zwei Theilen Bleiglätte schmelzen; man würde dann zuletzt einen König von reinem Arseniknickel erhalten. 100 Thl. Speise, wie sie gewöhnlich im Handel vorkommt, geben 50—60 Thl. Arseniknickel. Die erhaltenen Schlacken, vorzüglich die von der zweiten Behandlung dürfen nicht weggeworfen werden. Man mengt sie mit 5 bis 6 Proz. Kohle und erhitzt sie in einem Tiegel, wodurch man dann einen Bleikonig und neue Speise erhält, welche aufs Neue mit Glätte behandelt wird.

Wendet man salpetersaures Blei an, so schmelzt man die Speise zweimal nach einander mit einem gleichen Gewichte desselben. Man erhalt dann kein metallisches Blei, sondern nur Arseniknickel und eine Schlacke.

Auf gleiche Weise wirken das schwefelsaure Blei und der Salpeter auf die Speise, die Reaktion ist aber minder geregelt und der Abgang dabei größer. Am besten scheint immer die Glätte sich dazu zu eignen. Hat man reines Arsenikniekel dargestellt, so behandelt man dieses am zweckmäßigsten auf folgende Weise.

1885. Verfahren von Wöhler. Es ist das einfachste von Allen. Es beruht auf der bekannten Eigenschaft des Arseniks, Schwefelverbindungen zu bilden, welche gegen alkalische Schwefelmetalle die Rolle einer Säure spielen und damit im Wasser auflösliche Verbindungen erzeugen. Um das Arsenik zu schwefeln, wendet man Über-Schwefelkalium oder Natrium an, welche diejenigen Körper, die saure Schwefelmetalle bilden können, äußerst leicht schwefeln.

Man bringt in einen hessischen Schmelztiegel ein Gemenge von einem Theil sehr fein pulverisirtem Kupfernickel, 5 Thl. Pottasche und 5 Thl. Schwefel. Der Schmelztiegel wird nun bedeckt und das Gemenge anfangs ganz langsam erhitzt, um das durch zu rasche Entbindung der Kohlensäure veranlaßte Aufbrausen zu verhüten. Später wird die Hitze bis zur Rothglut gesteigert, um die Masse in Fluß zu bringen. Ist diese wieder erkaltet, so zerschlägt man sie und wirft sie ins Wasser. Es löst sich nun das Doppelsulphurid von Schwefelarsenik und Schwefelkalium auf, während sich unauflösliches Schwefelnickel in krystallinischen Schüppchen von

tron, das zweite durch Schwefelwasserstoff und das dritte endlich durch ein später näher zu beschreibendes Verfahren.

Berthier bediente sich dieses Verfahrens mit Nutzen selbst zur Zerlegung des reinen Arseniknickels. Er schmelzt nämlich 1 Thl. Arseniknickel, 1 ½ Thl. kohlensaures Natron, und 2 Thl. Schwefel zusammen, um die Trennung des Arseniks sogleich aufs Erstemal vollständig zu bewirken.

Für sicherer halt er jedoch das Verfahren, wenn man diese Operation in zwei Abtheilungen bringt. Er wendet zu dem Ende einen Theil Arseniknickel, ½ Thl. kohlensaures Natron und 1 Schwefel an, und schmelzt die Masse zusammen. Diese Behandlung wird nach der ersten Schmelzung mit der rein ausgewaschenen, rückständigen Metallmasse wiederhohlt. Löst man sodann das erhaltene reine Schwefelnickel in Schwefelsaure auf, dampft die Auflosung zur Trockne ab und glüht sie, so erhält man reines Nickeloxyd.

1886. Verfahren von Liebig. Man röstet die nickelhaltige Substanz, sey es nun Kupfernickel oder Speise, recht sorgfaltig, und vermengt sie dann mit der Hälfte ihres Gewichtes Fluorcalcium. Das Gemenge wird in eine Bleipfanne mit 3 ½ Thl. Schwefelsäure gethan und gelinde erhitzt. Überschreitet die Temperatur des Gemenges 100°, so verdickt sich die Masse und setzt sich leicht an den Boden der Pfanne an, weshalb man beständig umrühren muß. Es entbinden sich nun viele Dämpfe von Fluorarsenik, die sehr giftig sind, weshalb auch diese Operation unter einer gut ziehenden Esse vorgenommen werden muß.

Ist die Masse trocken geworden, so nimmt man sie heraus, zerschlägt sie in Stücke und kalzinirt sie vorsichtig in einem Reverberirofen, um die überschussige Schwefelsäure fortzujagen. Hierauf wird sie im warmen Wasser aufgelöst und nachdem man den Gyps abgesondert hat, schafft man die fremden Metalle auf die oben beschriebene Weise weg. Die Auflosung enthält nun keine Spur von Arsenik.

Man kann auch das geröstete Mineral in Schwefelsäure auflösen, der man ein Fünftel Salpeter zugefügt hat und nachher den Flußspath damit vermengen, übrigens aber auf

die beschriebene Weise verfahren. Die Auflösung enthält dann das Eisen als Oxyd und dadurch wird dessen Abscheidung sehr erleichtert.

1887. Stellt man das Nickel behufs der Argentan- oder Packfong-Fabrikation dar, so braucht man nur die Auflösung des schwefelsauren Nickels zur Trockne abzurauchen, sie hierauf durch Glühen zu zersetzen und das eisenhaltige Nickeloxyd dann durch Kohle zu reduziren. Das darin enthaltene Minimum von schwefelsauren Kalk ist nicht nachtheilig. Diese Methode gründet sich darauf, daß die Schwefelsäure das Arsenik nur in arsenichte Säure verwandelt, und daß diese dann, mit Fluorwasserstoffsäure zusammenkommend, sich in Wasser und sehr flüchtiges Fluorarsenik verwandelt. *)

Reduktion des Nickeloxyds.

1889. Hat man auf die im Vorhergehenden beschriebene Weise Nickeloxyd bereitet, so kann das Metall daraus leicht reduzirt werden. Man kann dann entweder Wasserstoff bei gelinder Hitze darüber streichen lassen, und erhält es dann vollkommen rein in Pulverform; oder man verwandelt es in sauerkleesaures Salz, das man nachher in verschlossenen Gefäßen erhitzt, wobei dann Kohlensäure fortgeht und pulveriges Nickelmetall zurückbleibt.

Das so erhaltene Nickel schmelzt man im guten Essenfeuer in einem feuerfesten Tiegel mit etwas Glas oder Bo-

1890. Das Nickel läßt sich sehr nützlich anwenden. Schon wird der Gebrauch des Argentans oder Packfongs, der schon seit langer Zeit in China eingeführt ist, auch in Europa allgemeiner, weil diese aus Kupfer, Nickel und Zink bestehende Legirung sowohl hinsichtlich ihrer Farbe, als ihrer physischen Eigenschaften dem Silber sehr nahe steht. Das Nähere über diese Legirung folgt später im Kapitel Kupfer.

Auch zur Fabrikation des sogenannten Meteorstahls, einer schönen damaszirten Stahlsorte, wird das Nickel angewendet. (1700).

Analyse nickelhaltiger Körper.

1891. Berzelius, welcher alle bisher behufs der Analyse nickelhaltiger Minern angewendeten Methoden prüfte, schlägt folgendes Verfahren vor, bei welchem zugleich auch die hierbei vorkommenden besondern Fälle berücksichtigt sind. Es ist dieß die Analyse eines Minerals, welches Schwefel, Eisen, Kupfer, Arsenik, Kobalt, Blei, Antimon, Nickel und Silber enthält.

Berzelius läßt zuerst Chlor darauf einwirken. Man bringt das Mineral in eine spitzig ausgezogene Glasröhre, die man in ein Gefäß mit Wasser ausmünden läßt. Gewöhnlich nimmt man eine mit zwei Kugeln versehene Röhre; die eine ist zur Aufnahme des Minerals bestimmt und in der andern sollen sich die erzeugten und nicht sehr flüchtigen Chloride verdichten.

Das Chlor wird aus Kochsalz, Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erzeugt, ohne daß man die Gasentbindungsflasche erwärmt; dadurch bleibt das Chlor trokner. Da es aber absolut wasserfrei seyn muß, so läßt man es zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen. Da die Operation ganz langsam gehen muß, so dauert sie 6—8 Stunden. Oft ist das Mineral auch dann noch nicht vollständig zersetzt, allein der vom Chlor noch nicht angegriffene Theil ist dann wenigstens äußerst unbedeutend. Die Chloride von Antimon, Arsenik und Schwefel gehen in die vorgelegte Wasserflasche; das minder flüchtige Eisenchlorid sam-

melt sich dagegen in der zweiten Kugel der Röhre an. Da es etwas von den flüchtigern Chloriden enthalten kann, so erhitzt man diese Kugel und die Röhre der ganzen Länge nach gelinde, um sie ins Wasser zu treiben.

1892. Die in der ersten Kugel rückständige Masse enthält noch nicht angegriffenes Mineral, Chlornickel, Eisenchlorür, Chlorsilber, Chlorblei, Chlorkobalt und Chlorkupfer. Die zweite Kugel und der übrige Theil der Röhre enthalten Eisenchlorid. Man steckt nun die Röhre in ein mit etwas etwas Salpetersäure versetztes Wasser, theils um das Chlorblei aufzulösen, theils um das Eisen vollständig in Chlorid zu verwandeln. Hierauf erhitzt man und filtrirt. Das vom Wasser nicht aufgelöste ist Chlorsilber und unzersetztes Mineral. Das erstere wird durch Ätzammoniak vom letztern geschieden.

Die saure Auflösung enthält nun die Chloride von Eisen, Nickel, Kupfer, Blei und Kobalt. Man schlägt das Blei durch Schwefelsäure nieder, dampft zur Trockne ab, um den Säureüberschuß zu verjagen und trennt nun das schwefelsaure Blei durch Filtriren, indem man den Rückstand wieder in Wasser aufnimmt. Jetzt wird das Eisen durch tropfenweise zugefügtes Ammoniak abgeschieden. Hierauf säuert man die Flüssigkeit durch Schwefelsäure etwas an und fällt das Kupfer daraus durch Schwefelwasserstoff. Die rück-

1893. Die saure Flüssigkeit der Vorlage enthält die flüchtigen Chloride. Ist die Operation langsam und vorsichtig vorgenommen worden, so ist diese Auflösung ganz eisenfrei; im entgegengesetzten Falle aber enthält sie etwas Eisen. Nehmen wir an, sie sey eisenfrei, so erhitzt man sie, um den Chlorüberschuß zu verjagen, wobei sie aber durch niederfallende antimonichte Säure und Schwefel getrübt wird. Man filtrirt sie nun, um diese abzuscheiden. Wird der Niederschlag hierauf mit Salpetersäure gekocht, so erhält man reine unlösliche antimonichte Saure und in der Flüssigkeit Schwefelsäure, die man durch Barytsalz quantitativ bestimmt.

Die vom ersten Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält Salzsäure, Schwefelsäure und Arsenicksäure. Man sättigt dieselbe mit Ammoniak, um sich zu überzeugen, daß sie keine anderen Stoffe aufgelöst enthält. Hierauf giebt man Salpetersaure im Überschuß hinzu, fället die Schwefelsäure durch Chlorbarium und sondert dann den gefällten schwefelsauren Baryt. Es bleibt nun arsenicksaurer Baryt in der überschüssigen Säure aufgelöst. Aller Baryt wird jetzt durch Schwefelsaure gefällt und die Flüssigkeit hat dann nur noch Arsenicksäure. Man bestimmt diese ungefähr durch die Summe der übrigen im Mineral aufgefundenen Substanzen und fügt nun der Flüssigkeit soviel salpetersaures Eisenoxyd hinzu, daß das darin enthaltene Eisenoxd das Doppelte der angenommenen Arsenikmenge beträgt. Durch Ammoniak fället man das arsenicksaure Eisen so wie den Überschuß des Eisenoxydes. Nachdem der Niederschlag getrocknet und gewogen ist, zieht man das Gewicht des Eisenoxyds ab und erhält dann das der Arsenicksäure.

Im folgenden Kapitel findet man das Verfahren beschrieben, wodurch man in allen vorkommenden Fällen das Nickel vom Kobalt scheiden kann; das in diesem Kapitel angegebene Verfahren paßt nur dann, wenn man es mit Gemengen zu thun hat, welche viel Nickel und wenig Kobalt enthalten.

1894. Das Nickel kann vermöge folgender Eigenschaften von den meisten übrigen Metallen geschieden werden.

Der Schwefelwasserstoff fället es nicht aus sauren Auflösungen, und dadurch kann es vom Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Antimon ꝛc. geschieden werden.

Überschüssiges Ammoniak löst den anfangs durch dieses Fällungsmittel erzeugten Niederschlag wieder auf. Dieses Verhalten kann bisweilen vortheilhaft benützt werden, man muß sich aber hüten, daß sich nicht unlösliche nickelsaure Verbindungen erzeugen, welche vom Ammoniak nicht aufgenommen werden.

Die kohlensauren Alkalien, tropfenweise zugegeben, fällen stets die indifferenten Oxyde vor dem Nickeloxyd.

Das Chlor verwandelt das Nickeloxyd in unauflösliches Nickelüberoxyd. Diese Reaktion läßt sich vortheilhaft anwenden, um das Nickel von Metallen zu trennen, deren Oxyde mit Chlor auflösliche Verbindungen eingehen, während der Sauerstoff dann an das Nickel geht.

Die Essigsäure läßt sich vom Nickel nicht so leicht wie von den indifferenten Oxyden scheiden; man darf deshalb nur Nickelauflösungen, welche eines dieser Oxyde enthält, zur Trockne abdampfen und dann wieder in Wasser auflösen, so erhält man essigsaures Nickel, während das beigemengte Oxyd zurückbleibt.

Das Weitere über Nickel und vorzüglich über seine Darstellung im Großen findet man in: O. L. Erdmann, über das Nickel, seine Gewinnung im Großen und technische Benutzung, vorzüglich zu [illegible]

Capitel VII.

Kobalt. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1895. Das Kobalt kommt in der Natur in verschiede- n Verbindungen vor. Es findet sich in fast allen Meteor- en, allein noch hat man es in der Erde bis jetzt nie metal- h oder als Legirung gefunden.

Häufig kommt es als ein dem Überoxyd entsprechendes hwefelkobalt vor; ferner als Arsenikkobalt und in mehre- n Arten; als Arsenikschwefelkobalt und als arsenikfaures alz. Zuweilen findet man noch Kobaltüberoxydhydrat mit anganoxyd verbunden, so wie endlich auch schwefelsaures balt.

Die kobalthaltigen Kunstprodukte sind das Kobaltoxyd, s Königsblau, Thenardsblau, die Smalte, so wie endlich e blauen Malereien auf Porzellan, Töpfergeschirr, Glas d Email. Das Kobalt wurde zuerst im Jahre 1540 zur ueu Färbung des Glases angewendet, welche Anwendung s auf den heutigen Tag fortdauert, und besonders auch f die Malerei sämmtlicher Töpferwaaren ausgedehnt rde. Diese schöne blaue Farbe wurde jedoch lange Zeit s den Kobalterzen dargestellt, ohne daß man die Natur r letztern näher kannte. Erst im Jahre 1733 wurde das baltmetall von Brandt entdeckt.

Dieses Metall hat die größte Ähnlichkeit mit dem Nickel, d fast immer kommen beide auch mit einander vor. Die ennung beider Metalle ist nicht leicht, jedoch kann sie auf ständlichem Wege aufs genauste geschehen.

Das reine Kobalt ist weiß und nimmt eine schöne Poli- r an; es riecht ziemlich merkbar. Sein spezif. Gew. ist ch Tassaert und Haüy 8,538 und nach Lampadius

8,7. Das reine Metall ist ziemlich dehnbar, gewöhnlich aber erhält man es mit etwas Kohlenstoff verunreinigt, und dann entbehrt es diese Eigenschaft. Im Bruche ist es uneben und hackig. Sein Schmelzpunkt im reinen Zustand ist nicht bekannt, das kohlenhaltige dagegen schmilzt ungefähr mit dem Eisen zugleich. Das Kobalt ist ganz feuerbeständig; es ist magnetisch, jedoch in schwächerem Grade als das Eisen, zu dem es sich in dieser Hinsicht nach Wollaston wie 5:8 oder wie 6:9 verhält.

Trockne Luft wirkt nicht auf Kobalt ein, feuchte Luft aber verwandelt seine Oberfläche in Überoxydhydrat. In der Hitze oxydirt sich das Kobalt leicht. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in der Rothglühhitze.

Unter Mitwirkung der Säuren kann es das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und entbindet daraus Wasserstoffgas. Von Säuren wird dieses Metall leicht aufgelöst. Die Oxyde des Kobalts werden durch Wasserstoff in der Rothglühhitze reduzirt und das Metall erscheint dann als graues Pulver. Auch Kohle reduzirt dieselben leicht, allein es verbindet sich dann, gleich dem Eisen, mit einigen Prozenten Kohlenstoff. *)

Kobaltoxyd. (Protoxide de Cobalt.)

1806. Dieses Oxyd ist ein hellgrauer, ins Grüne spie-

niak löst nur Spuren davon auf, wenn man die Luft nicht mit in Berührung bringt; es färbt sich dabei blaß rosenroth. An der Luft aber und vorzüglich, wenn Kohlensäure gegen ist, so geht die Auflösung rasch vor sich und es erzeugt sich ein doppeltkohlensaures Salz.

Das Kobaltoxyd bildet ein Hydrat, welches im Augenblicke der kalten Fällung blau ist, aber durch Kochen bald blaßrosenroth wird. Dieses Hydrat zersetzt sich bei 100° noch nicht und ist sonach ziemlich beständig. An der Luft verändert es die Farbe, wird olivengrün und bildet nach und nach ein Gemenge von kohlensaurem Oxyd und Oxyd-Oxydulhydrat. Ist es nicht verändert, so löst es sich sehr leicht in den Säuren auf. Auch das Ammoniak reagirt darauf, aber nur bei Berührung mit der Luft, weil es dann Kohlensäure und Sauerstoff aus derselben absorbirt. Vollkommen löst es sich in kohlensaurem Ammoniak auf, indem sich ein Doppelsalz von kohlensaurem Kobaltoxyd und Ammoniak bildet. In Ätzkali löst sich dieses Hydrat zur blauen Flüssigkeit auf, allein die Verbindung wird durch vieles Wasser wieder zersetzt; auch an der Luft wird sie zerstört, indem das Oxyd noch mehr Sauerstoff aufnimmt und in Kali dann unlöslich wird. Auch kohlensaures Kali löst das Hydrat auf.

Das Kobaltoxydhydrat besteht aus

1 At. Kobalt . .	369	78,68	100
1 At. Sauerstoff	100	21,32	
1 At. Oxyd . .	469	80,7	100
2 At. Wasser . .	112	19,3	
1 At. Hydrat . .	581		

1897. Das Kobaltoxyd findet sich in der Natur nicht; man bereitet es durch Erhitzen des kohlensauren Salzes. Man nimmt diese Zersetzung in einer Retorte vor, welche man vor dem Glühen durch kohlensaures Gas von Luft entfernt. Ist die Zersetzung vollendet, so verkorkt man die Retorte um die Luft abzuhalten und läßt sie dann erkalten; ohne diese Vorsichtsmaßregel könnte es sich leicht entzünden und in Ueberoxyd verwandeln.

Das Kobaltoxydhydrat bereitet man, indem man eine Kobaltsalzauflösung in kochendes Ätzkali tropfenweise giebt.

Man kann es in ausgekochtem Wasser in Flaschen feucht aufbewahren. Auch trocken läßt es sich konserviren, aber dann muß man es schnell trocknen und die Flaschen wohl verschließen. . . . Das Kobaltoxyd löst sich leicht in Glasflüssen auf und färbt sie blau, und gewiß ist es unter allen Oxyden dasjenige, was am meisten färbende Kraft besitzt. Aus der Eigenschaft, Borax blau zu färben, lassen sich selbst die geringsten Spuren dieses Oxydes entdecken.

Dieses Oxyd wird zur Glas- und Porzellan-Malerei, sowie zur Bereitung des von Thenard erfundenen Blau's (Kobaltblau) angewendet. Es verbindet sich mit verschiedenen Oxyden und spielt dann bald basische, bald saure Rolle.

Um das Kobaltblau zu bereiten, dessen Grundlage thonsaures Kobaltoxyd ist, mengt man eine eisenfreie Alaunauflösung mit einer Kobaltauflösung und fällt dieses Gemenge durch kohlensaures Natron. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird sodann rothgeglüht und verändert seine rosenrothe Farbe in ein sehr reines intensives Blau. Schade nur, daß diese Farbe beim Kerzenlichte violett erscheint. Diese Reaktion der Thonerde auf das Kobaltoxyd läßt sich auch zur Auffindung der ersteren mittelst Löthrohrversuchen anwenden. Vermuthet man Thonerde in einem Körper, so befeuchtet man sie mit salpetersaurem Kobalt und erhitzt sie vor dem Löthrohre. An der mehr oder minder

ıges von schwefelsaurem Zink und schwefelsaurem Kobalt
telst kohlensauren Natrons. Wird der Niederschlag ge-
schen und geglüht, so erscheint es grün. Zur Herstellung
er dunkelgrünen Nüance nimmt von beiden Salzen gleiche
eile, allein man kann auch 2—3 Thl. Zinksalz auf 1 Thl.
baltsalz nehmen und erhält dann doch noch eine schöne
rbe.

Kobaltüberoxyd. (Peroxide de Cobalt.)

1898. Es ist schwarz, wenn es entweder krystallisirt
r doch in Massen von einigem Zusammenhange vorkommt.
lverisirt erscheint es heller und wird umbrabraun. Mit
ısser bildet es ein schwarzbraunes Hydrat. *) An der
t verändert es sich nicht, im Feuer aber geht es in Oxyd
r, und bedarf dann zur vollständigen Zersetzung fast Weiß-
t. In starken Säuren löst es sich unter Mitwirkung der
hrme auf und bildet Oxydsalze. Salpetersäure und Schwe-
äure wirken so darauf ein. Bringt man es mit Säuren
ammen, welche noch Sauerstoff aufnehmen können, so ver-
ndelt es sich in Oxyd ohne jedoch Sauerstoff zu entbinden.
wirken die schweflichte Säure, und die Untersalpetersäure
12). Die Salzsäure bildet ein Chlorid und freies Chlor
mit.

Kali und Ammoniak wirken nicht darauf ein; übrigens
er scheint das Ammoniak es doch auflösen zu können, in-
n es dasselbe in Oxyd unter Stickstoffentbindung verwan-
lt. Giebt man Zinn hinzu, so wird es schnell vom Ammo-
ık aufgelöst, indem seine Reduktion durch das Zinn be-
nstigt wird.

Das Kobaltüberoxyd färbt die Flüsse gleich dem Oxyd,
dem es in der Hitze zuerst in dieses reduzirt wird.

Man bereitet dieses Überoxyd, indem man das Oxyd
ı der Luft gelinde erhitzt. Zuweilen erhält man dadurch
n krystallinisches sammtschwarzes Produkt. In den Blau-

*) Das Kobaltüberoxyd kommt in der Natur als Erdkobalt vor, und dazu gehören: Kobaltmulm, Kobaltschwärze, Rußkobalt, Schlackenkobalt ꝛc. Es wird gleich den übrigen Kobaltminern auf blaue Farbe benutzt, ist aber ziemlich selten. A. u. E.

farbenwerken bereitet man dasselbe durch lange fortgesetztes Erhitzen des Oxydes in Tiegeln. Auch durch Glühen des salpetersauren Oxydes kann es dargestellt werden, so wie endlich durch die Einwirkung des Chlors auf kohlensaures Kobaltoxyd oder Oxydhydrat. Es bildet sich auflösliches Chlorkobalt und ein Niederschlag von hydratischem Überoxyd, den man nur zu erhitzen braucht, um das wasserfreie Überoxyd zu erhalten. Dieses Überoxyd besteht aus 2 At. Kobalt = 735 und 3 At. Sauerstoff = 300 und enthält in 100 Thl. 71,1 K. und 28,9 S. Das Hydrat hat 2 At. Wasser.

Salzähnliches Kobaltoxyd.

1899. Es scheint eine Zwischenoxydationsstufe zu existiren, welche dem Eisenoxyd-Oxydul entspricht. Es erzeugt sich diese Verbindung, wenn man ein Kobaltsalz mittelst Kali in lufthaltigem Wasser fället. Der Niederschlag wird schnell olivengrün und behält diese Farbe.

Wahrscheinlich wird diese Verbindung auch gebildet, wenn man Kobaltoxyd in der Kirschrothglühhitze glüht, wodurch es sich blau färbt. Tassärt und Thenard beobachteten diese Erscheinung, die sich jedoch nicht immer zeigt.

Chlorkobalt. (Chlorure de Cobalt.)

[redacted]

Man kennt sonach vier verschiedene Zustände des Chlor-
alts: Ganz wasserfrei oder weiß, als rothes Hydrat, als
ue und endlich als rosenrothe Auflösung.

Um wasserfreies Chlorid zu erhalten, leitet man trock-
Chlorgas über das Metall; noch einfacher aber kann
n es darstellen, wenn man einen Strom Chlor über fein
verisirte Kobaltminern streichen läßt. Das Chlorarsenik,
Chlorschwefel und das Chloreisen verflüchtigen sich, wäh-
d Chlorkobalt zurückbleibt, vorausgesetzt, daß man nur
inde mit einer kleinen Alkohollampe erhitzt.

Man erhält das blaue Chlorid durch Auflösen des
baltoxydes in Salzsäure, die nicht stärker als 15° B.
seyn braucht. Dieselbe Säure giebt auch blaues Chlo-
, wenn sie mit Kobaltüberoxyd zusammen kommt, wobei
dann Chlor entbindet. So lange die Flüssigkeit Chlor
gelöst enthält, ist sie grün, sobald dieses aber fortgeht,
rd sie blau. Dampft man diese Auflösung ab, so er-
t man blaue Krystalle. Giebt man zu dem blauen Chlo-
Wasser, so wird es rosenroth, und läßt man diese Auf-
ung freiwillig verdampfen, so liefert sie dunkelrothe rhom-
che Krystalle, welche im ganz reinen Zustand nicht zer-
ßlich sind. Im Wasser und Alkohol ist es auflöslich. Kon-
trirt man die rothe Auflösung, so wird sie blau; erhitzt
n noch weiter, so entbindet sich Chlor und Salzsäure und
Masse bedeckt sich mit grauen Schüppchen von wasser-
iem Chlorid, welche sich verflüchtigen und den Retorten-
uche erfüllen, wenn man in verschlossenen Gefäßen ope-
t. Auch an offner Luft bedeckt sich die erhitzte Masse mit
huppen, allein diese verschwinden bald; es entbindet sich
lor dabei und endlich bleibt nur Überoxyd zurück. Das
lorkobalt besteht aus 1 At. Kobalt und 2 At. Chlor und
thält in 100 Thl. 45,5 K. und 54,5 Ch.

1901. Man wendet das Chlorkobalt zu sympathetischer
nte an. Zeichnet man mit verdünnten Auflösungen auf
apier, so sind die Züge nicht sichtbar; erhitzt man aber das
latt, so wird die Auflösung konzentrirt und das Geschrie-
ne erscheint plötzlich blau. Die blauen Züge verschwinden

jedoch wieder, sobald das Papier der Luft ausgesetzt bleibt, weil es nun wieder Feuchtigkeit anzieht. Erhitzt man zu stark, so wird die Schrift schwarz, weil das Chlorid sich zersetzt und das frei werdende Chlor das Papier angreift; man kann sie nicht wieder verschwinden machen.

Ein deutscher Chemiker entdeckte diese Eigenschaft des Chlorkobalts und Hellot untersuchte sie im Jahre 1737 näher. Er bereitete seine sympatethische Tinte, indem er salpetersaures Kobalt durch Kochsalz zersetzte, und zeichnete damit auf Ofenschirme, worauf die Zeichnungen erst dann erschienen, wenn sie dem Feuer genähert wurden. Diese sympathetische Tinte läßt sich auch durch folgende Beimengungen abändern.

Mit Nickelchlorid gemischt wird sie durch Erwärmung schön grün, verschwindet aber beim Erkalten gänzlich wieder. Mit Eisenchlorid wird die Tinte grün in der Hitze, beim Erkalten aber erscheint sie blaßgelb. Mit Salmiak giebt sie eine Tinte, welche in der Hitze schön smaragdgrün erscheint, beim Erkalten aber gänzlich wieder verschwindet. Mit schwefelsaurem Zink gemischt erscheint die Tinte in der Wärme violettrosa, ist aber beim Erkalten nicht mehr sichtbar. Mit Kupferchlorid versetzt wird sie erhitzt schön gelb, verschwindet aber allmählig wieder.

Hellot erklärte diese Reaction sehr genügend durch folgendes einfaches Experiment. Nachdem er ein Papier mit blauer Tinte getränkt hatte, brachte er es in eine Glasröhre,

Bromkobalt. (Bromure de Cobalt.)

1902. Wird Kobalt in Brombampf bis zur dunkeln Rothglut erhitzt, so verbindet es sich damit und giebt ein grünes Bromid. Dieses löst sich leicht in Wasser mit rosenrother Farbe auf; die Auflösung färbt sich bläulich roth durch Konzentration und ganz zur Trockne abgedampft, hinterläßt sie einen grünen Rückstand. Brom, Kobalt und Wasser zusammen erhitzt, bilden auch Bromkobalt. Diese Verbindung ist sehr zerfließlich. In starker Glühhitze zersetzt sie sich etwas; durch Ammoniak kann sie gefällt werden, allein ein Überschuß davon löst den Niederschlag wieder auf. Diese Verhält 1 At. Kobalt und 2 At. Brom.

Schwefelkobalt. (Sulfures de Cobalt.)

Man kennt drei Sulfuride: das Einfach-, Anderthalb- und Doppelschwefelkobalt. Außerdem giebt es auch Untersulphuride, welche noch nicht genau bestimmt worden.

1903. Einfach-Schwefelkobalt. Es entspricht dem Oxyd. Berthier bereitet es wie das Schwefelnickel. Man schmelzt im Tiegel 1 Thl. kohlensaures Natron, 2 Thl. Schwefel und 1 Thl. Kobalterz, etwa Kobaltglanz oder Speiskobalt zusammen. Es bildet sich Schwefelnatrium, Schwefelarsenik und Schwefelkobalt. Beim Erkalten sondert sich das Letztere in bronzefarbigen Schuppen aus der geschmolzenen Masse ab, welche nun durch Auswaschen vom auflöslichen Schwefelarsenik-Schwefelnatrium befreit werden. Zuweilen enthält dieses Schwefelmetall auch Schwefeleisen; um es davon zu befreien übergießt man die ausgewaschene Masse mit Salzsäure, welche nur das Schwefeleisen auflöst.

Dieses Schwefelkobalt schmilzt leicht in der Rothglut, gleicht dem Magnetkies, ist aber etwas heller. Die oxydirenden Säuren lösen es leicht auf.

Auch durch Behandlung des Kobaltvitriols durch Kohle erhält man das Schwefelmetall, allein stets noch mit metallischem Kobalt gemengt, indem durch die Kohle zugleich ein Theil Schwefelkobalt zersetzt wird. Leitet man Wasserstoff über erhitztes schwefelsaures Kobalt, so erhält man eine Dop-

pelverbindung von 1 At. Oxyd und 1 At. Sulphurid. Das Einfach-Schwefelkobalt besteht aus 1 At. Kobalt und 1 At. Schwefel; in 100 Thl. sind 64,64 K. und 35,36 S.

Anderthalb-Schwefelkobalt. Sesquisulfure de Cobalt.)

1904. Es kommt in der Natur ein dem Übererxyd entsprechendes Schwefelkobalt vor, welches man aber bisher noch nicht hat künstlich darstellen können; es ist selten und findet sich nur in Schweden und Preußen (im Siegenschen). Das natürliche Schwefelkobalt kommt in körnig-krystallinischen Massen oder selbst in regelmäßigen Krystallen als Octaeder oder Kubuoctaeder vor. Es enthält

	Müsen. (1)	Rydbarhütte (2)
Kobalt	53,35	43,2
Eisen	2,30	14,4
Kupfer	0,17	3,5
Schwefel	44,18	38,5
Bergart	—	0,3
	100,00	99,9

Arfwedson bereitet das Anderthalb-Schwefelkobalt, indem er das schwefelsaure Kobalt durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Setterberg stellte es wahrscheinlich dadurch dar, daß er trocknen Schwefelwasserstoff über Kobaltüberoxyd leitete. Er hielt das Produkt für ein Gemenge von Einfach- und

als es die Schwefeldestillation erfordert. Das Produkt wird mit etwas Salzsäure behandelt, um das vielleicht vorhandene Einfach-Schwefelkobalt wegzuschaffen, nachher aber noch mit Ätzkali, welches den überschüssigen Schwefel aufnimmt. Das Doppeltschwefelkobalt bleibt als schwarze, pulverige und glanzlose Masse zurück, auf welches die Salzsäure nicht weiter einwirkt. Es enthält 1 At. Kobalt und 2 At. Schwefel oder in 100 Thl. 47,9 vom ersteren und 52,1 vom letztern.

Selenkobalt. (Sèlèniure de Cobalt.)

1906. Das Kobalt verbindet sich leicht mit dem Selen. Erhitzt man die Masse bis zur Rothglut, so verflüchtigt sich der Selenüberschuß, und das flüchtige Selenkobalt erscheint grau metallisch mit blättrigem Bruch.

Phosphorkobalt. (Phosphure de Cobalt.)

1907. Man kennt nur ein Phosphorkobalt. Es ist graulich weiß, sehr spröde, blättrich, krystallinisch und nicht magnetisch. Pelletier erhielt es, indem er Phosphor auf rothglühendes Kobalt warf, oder indem er sauren phosphorsauren Kalk mit Kobaltoxyd und Kohle glühte. Es enthält 20 Proz. Phosphor, was gerade einem Doppelt-Phosphorkobalt entspricht.

Arsenikkobalt. (Arseniures de Cobalt.)

1008. Das Halb-Arsenikkobalt erhält man, wenn arsenikfaures Kobaltoxyd mit Kohle geglüht, oder wenn über das erhitzte Salz Wasserstoffgas geleitet wird. Es enthält 38,5 Arsenik und 61,5 Kobalt oder 1 At. A. und 2 At. K.

Das Arsenik läßt sich mit dem Kobalt auch verbinden, wenn man beide als Pulver mit einander erhitzt; allein diese Verbindung ist noch nicht genau untersucht. Besser kennt man schon die natürlichen Arsenikkobalte, welche sehr verschieden und zahlreich sind, und den Chemikern schon viel zu schaffen machten.

Man darf wohl dreierlei natürliche Arsenikverbindungen annehmen, nämlich das Anderthalb-, Dreifach- und Vierfach-Arsenikkobalt. Außerdem existirt noch ein Schwefel-

Arsenikkobalt ähnlich dem Arsenikkies. Es scheint diese verschiedenen Verbindungen können sich wiederum theils unter sich, theils mit dem Arsenikkies, Nickelglanz, Schwefelkies, Kupferkies und andern Schwefelmetallen verbinden.

Daraus erklären sich die zahlreichen Abänderungen des Arsenikkobalts, von denen einige in der Hitze nichts verlieren, andere Arsenik abgeben und endlich wieder andere Schwefelarsenik verlieren. Diese Erscheinungen lassen sich nun zwar erklären, allein sie zeigen auch, wie äußerst schwierig es ist, bestimmte Grenzen zu ziehen zwischen diesen Varietäten und Gemengen, welche fast unmerklich in einander übergehen.

1909. Weißer Speiskobalt. (Cobalt arsénical.) Dieses Mineral ist starkglänzend, spröde und im Bruche körnig. Es findet sich in Würfeln und Octaedern krystallisirt, und wiegt 6,45. Man kennt davon mehrere Abänderungen, die erhitzt, alle Arsenik in verschlossenen Gefäßen geben.

Noch hat man dieses Arsenikkobalt nicht rein gefunden, sondern stets mit Schwefeleisen gemengt; auch scheint es freien Arsenik zu enthalten. Nach Stromeyer enthält das von Riechelsdorf

Kobalt . .	20,31
Eisen . . .	3,42
Schwefel .	0,89
Arsenik . .	74,22
Kupfer	0,16

lisirt nicht, ist auf der Oberfläche graulich-schwarz, im Bruche metallisch glänzend, läuft aber an der Luft bald wieder an. Nach Laugier enthält er

Kobalt . .	12,7	1 At. Kobalt . .	17
Eisen . .	12,5	1 At. Eisen . .	16
Arsenik . .	50,0	3 At. Arsenik .	67
Quarz . .	25		100
	100,0		

1911. Glanzkobalt. Schwefel-Arsenikkobalt. Er ist dem Arsenikkies sehr ähnlich, krystallisirt wie dieser und kommt häufig mit ihm gemengt vor. Mit starkem Metallglanz begabt findet man ihn in Würfeln und Octaedern krystallisirt; er wiegt 6,29. In der Rothglut zersetzt er sich und verliert dann Schwefel und Arsenik. Dieses Mineral findet sich nur mit Speiskobalt in der ältesten Gebirgsformation und zwar vorzugsweise in Schweden im Gneiß mit Kupferkies zu Tunaberg, Loos und Hacambo. Als Gemengtheile führt es Schwefelarseniknickel, Schwefelkies, Magneteisen mit sich. Man findet im Handel grauen Speiskobalt als Pulver mit Eisenoxydul betrügerischer Weise gemischt.

Der Glanzkobalt enthält nach Stromeyer

	Von Skutterud.
Kobalt . .	33,10
Arsenik . .	43,47
Schwefel .	20,08
Eisen . .	3,23
	99,88

Das analysirte Mineral enthält demnach 9 Proz. Arsenikkies und 91 Proz. Schwefelarseniknickel, welches zusammengesetzt ist aus

1 At. Kobalt	379 . .	35,5
1 At. Arsenik	470 . .	45,2
1 At. Schwefel	201 . .	19,3
	1040	100,0

Der Glanzkobalt gleicht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Nickelglanz und Arsenikkies und besteht aus 1 At. Doppelschwefelkobalt und 1 At. Doppelarsenikkobalt. Er ist

die reichste und geschätzteste Kobaltminer, die hauptsächlich in der Porzellanmalerei angewendet wird. *)

1912. Es kommt endlich noch ein Arsenikkobalt in der Natur vor. **) Dieser ist ziemlich hart, spröde und hat einen körnigen Bruch. Auf frischen Bruchflächen ist er metallisch glänzend, läuft aber bald an. Seine Farbe nähert sich dem Zinnweiß, das aber bald auf den der Luft ausgesetzten Oberflächen gelblich, röthlich oder graulich wird. Selten findet man ihn krystallisirt. Laugier fand darin

Kobalt . . .	9,6	1 At. Kobalt . .	11,3
Eisen . . .	9,7	1 At. Eisen . .	10,4
Schwefel . .	7,0	1 At. Schwefel .	6,1
Arsenik . . .	68,5	5 At. Arsenik . .	72,2
Quarz . . .	1,0		100,0
	95,8		

Die einfachste Ansicht über die Natur dieses Minerals wäre, wenn man es als ein Gemenge von 1 At. Vierfach-Arsenikkobalt mit 1 At. Arsenikkies betrachtete, allein dieß setzt die Existenz eines Arsenikkobaltes voraus, der für sich bisher noch nicht vorgekommen ist.

Kobaltsalze.

1913. Die Kobaltsalze enthalten stets nur Kobaltoxyd, welches eine ziemlich starke Basis ist; demungeachtet aber reagiren die wäßrigen Auflösungen dieser Salze sauer. In

Salze, allein durch mehr Zusatz bildet sich zugleich auch ein auflösliches Doppelsalz und die Auflösung erscheint roth. Die schon gefällten blauen Oxydflocken bleiben bei abgehaltener Luft unverändert und lösen sich auch nicht in Ammoniak auf; kommt dagegen Luft oder Sauerstoff damit in Berührung, so färben sie sich anfänglich grün, und lösen sich dann zu einer braunen Flüssigkeit auf.

Die kohlensauren Alkalien fällen die Kobaltsalze blaß pfirsichroth; vom kohlensauren Ammoniak wird der Niederschlag aber wieder aufgelöst; Schwefelwasserstoff fället die sauren Auflösungen nicht, dagegen fällen sie die schwefelwasserstoffsauren Alkalien schwarz; vom gelben Cyaneisenkalium werden sie schmutzig grün oder grünlich grau gefällt. Die phosphorsauren Alkalien schlagen sie rosenroth, Gallapfelaufguß gelblich nieder; von gallussauren, benzoesauren und bernsteinsauren Salzen werden sie nicht gefällt. Weder Zink, Eisen noch irgend ein Metall der vier letzten Abtheilungen zersetzen die Kobaltsolutionen.

Es giebt mehrere Doppelsalze von Kobalt, da die Kobaltsalze sich leicht mit Kali-, Eisen-, Kupfer- und Ammoniaksalzen vereinigen. Das schwefelsaure Kobalt-Kali krystallisirt sehr rein und da es minder löslich ist als das schwefelsaure Kali, so hat man es ehedem als Mittel zur Reinigung der Kobalterze gebraucht. Es existirt auch ein leicht krystallisirbares Doppelsalz von schwefelsaurem Kobalt und Ammoniak.

Gießt man überschüssiges Ammoniak in ein hinreichend saures Kobaltsalz, so bildet sich kein Niederschlag, sondern es entsteht ein lösliches Doppelsalz. Auch mit neutralen Kobaltsalzen bildet das Ammoniak Doppelsalze, zugleich aber fällt auch Kobaltoxydhydrat nieder. Diese Doppelsalze sind krystallisationsfähig. Die ätzenden und kohlensauren Alkalien zersetzen sie nur in der Siedhitze, indem das Ammoniak dann fortgeht; die schwefelwasserstoffsauren Alkalien zersetzen sie im Gegentheil schon in gewöhnlicher Temperatur.

Unter diesen Doppelsalzen ist eines besonders bemerkenswerth, nämlich das rothe oxalsaure Kobaltammoniak, welches im kalten, noch mehr aber in warmem Wasser auf-

löslich ist und sich auch im Ammoniak auflöst. Da das Doppelsalz von oxalsaurem Nickelammoniak nicht auflöslich ist, so benützte Laugier diese Eigenschaft zur Trennung beider Metalloxyde.

Schwefelsaures Kobalt oder Kobaltvitriol. (Sulfate de Cobalt.)

1914. Dieses Salz ist braunroth, schmeckt bitter metallisch und löst sich in 24 Thl. kalten Wassers auf. Es krystallisirt in schiefen und geschobenen Säulen wie das schwefelsaure Eisen, ist aber schwieriger darzustellen, denn dieses Salz bildet weit leichter krystallinische Krusten als regelmäßige Krystalle. Im Feuer verlieren diese ihr Krystallwasser, werden trübe und rosenroth. Dieses schwefelsaure Salz ist übrigens so beständig, daß man es sehr stark erhitzen kann, ohne daß es zersetzt wird. Im Alkohol ist es unlöslich. Es besteht aus

1 At. Oxyd	469	48,34	100
1 At. Säure	501	51,66	
1 At. trocknes Salz	970	59	100
12 At. Wasser	672	41	
1 At. krystall. Salz	1642		

Der natürliche Kobaltvitriol ist selten und kommt warzenförmig krystallinisch, durchscheinend und rosenroth vor; er ist gerade so gemischt wie das künstlich dargestellte Salz.

Schwefelsaures Kobalt-Kali. (Sulfate de

ampfen eine röthliche Masse giebt. In starker Hitze verwandelt es sich in neutrales schwefelsaures Salz, während sich schweflichte Säure entbindet. Nach Heeren enthält es 1 At. Oxyd, 1 At. Säure und 12 At. Wasser und besteht in 100 Thl. aus 23,1 K., 44,4 U. und 32,5 W.

Selenichtsaures Kobalt. (Sélénite de Cobalt.)

1917. Das neutrale Salz ist ein rosenrothes unlösliches Pulver. Das doppelselenichtsaure Salz giebt beim Abdampfen eine glänzende firnißähnliche Masse, die nicht krystallisirt.

Salpetersaures Kobalt. (Nitrate de Cobalt.)

1918. Es ist im Wasser und Alkohol auflöslich, dunkelroth gefärbt und kann durch Abdampfen zum Krystallisiren gebracht werden. Da es sich leicht zersetzt, darf man es nicht über freiem Feuer abdampfen, denn es würden sich dadurch schwarze Krusten von Kobaltüberoxyd bilden.

Erhitzt man das wasserfreie Salz etwas über 100°, so wird es blau, färbt sich aber beim Wiedererkalten aufs Neue roth. Erhitzt man es etwas stärker, so verwandelt es sich ganz in Sauerstoff, salpetrige Säure und Kobaltüberoxyd. Es enthält Säure und Basis zu gleichen Atomen und besteht in 100 Thl. aus 40,9 Kobalt und 59,1 Salpetersäure. *)

Salpetersaures Kobalt-Ammoniak. Gießt man Ammoniak im Überschusse in eine Auflösung von salpetersaurem Kobalt, so fällt Oxyd nieder und in der Auflösung bleibt dieses Doppelsalz. Es krystallisirt in rosenrothen Würfeln. In der Rothglut fließt es aus einander gleich dem salpetersauren Kobalt und hinterläßt Kobaltüberoxyd; die Alkalien wirken nicht darauf ein, dagegen wird es von den schwefelwasserstoffsauren Alkalien schwarz gefällt.

Phosphorsaures Kobalt. (Phosphate de Cobalt.)

1919. Man stellt dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft aus schwefelsaurem Kobalt und phosphorsaurem

*) Dieses Salz wird als Reagens zur Entdeckung der Thonerde mittelst Löthrohrproben angewendet. (1998)

Natron dar; es ist anfangs violett, wird aber beim Trocknen an der Luft rosenroth. Es ist unlöslich, für sich in der Hitze nicht zersetzbar, wohl aber durch Kohle, durch die ätzenden und hydrothionsauren Alkalien. Man wendet dieses Salz zur Bereitung des Kobaltblaus (1898) an; man nimmt nämlich dem Volum nach 1 Thl. feuchtes hydratisches phosphorsaures Kobalt und 8 Thl. frisch gefälltes und wohl ausgewaschenes Thonerdehydrat. Beide Substanzen werden innig mit einander gemengt, getrocknet und dann rothgeglüht, wodurch ein sehr schönes Blau erhalten wird. Ist das phosphorsaure Salz eisenfrei, die Thonerde ganz rein, und das Gemenge möglichst innig, so bietet die Bereitung dieser Farbe keine Schwierigkeit dar. Um den rechten Hitzgrad zu treffen, darf man nur den Tiegel in einen Ofen setzen, ihn mit Kohlen umgeben, diese nun anzünden und ganz niederbrennen lassen.

Bisweilen wird dieses Blau etwas grünlich und dieß rührt dann von der Reaction einer kohligen Substanz auf das phosphorsaure Kobalt her, indem dadurch etwas Phosphorkobalt gebildet wird. Um diesen Übelstand zu beseitigen mengt man die Masse mit einigen Prozenten rothen Quecksilberoxydes und glüht sie wiederholt, wodurch dann die blaue Farbe wiederhergestellt wird. Enthält aber die Masse Eisen, so kann die dadurch entstehende grüne Färbung nicht wieder verbessert werden.

geleitet worden ist. Ätzkali zersetzt das arsenikſaure Kobalt vollständig.

Man findet dieses Salz in der Natur, wo es sich stets durch Oxydation des Arsenikkobaltes bildet. Bald ist es dunkelroth, und nadelförmig krystallisirt (Kobaltblüthe), bald erscheint es rosenroth und pfirsichblüthroth, aber dann stets pulverförmig (Kobaltbeschlag); durch Glühen wird es lila. Es ist zusammengesetzt wie das künstlich bereitete Salz und enthält nach Bucholz 37,9 Arsenikſäure, 59,2 Kobaltoxyd und 22,9 Wasser.

Es ist zweidrittel arsenikſaures Kobalt.

Arsenichtsaures Kobalt. (Arsènite de Cobalt.)

1921. Man stellt es ganz ähnlich wie das arsenikſaure Salz dar. Es ist rosenroth, zersetzt sich in der Hitze und verliert einen Theil seiner Säure. Von Salzsäure wird es unverändert aufgelöst; die Salpetersäure verwandelt es dagegen in arsenikſaures Kobalt, indem sie selbst in Stickstoffoxyd übergeht. Die Auflösung dieses Salzes in Salzsäure wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Ätzkali zersetzt gleichfalls dieses arsenichtsaure Salz vollständig.

Es findet sich das arsenichtsaure Kobalt in der Natur und gleicht dem arsenikſauren Salze, von welchem man es jedoch sogleich durch das Verhalten in einer erhitzten Glasröhre unterscheiden kann, weil es weiße Dämpfe von arsenichter Säure entbindet, während das arsenikſaure Salz unzersetzt bleibt. Das arsenichtsaure Salz scheint das erste Produkt zu seyn, welches aus dem Arsenikkobalt durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht; man findet es auch zuweilen im Innern einer arsenikſauren Kobaltmasse, wenn die Luft noch nicht vollständig darauf eingewirkt hat.

Das natürliche arsenichtsaure Kobalt enthält 2 At. Säure und 3 At. Basis, und so ist wahrscheinlich auch das künstliche zusammengesetzt.

Kohlensaures Kobalt. (Carbonate de Cobalt.)

1922. Es giebt mehrere Arten von diesem Salze. Dasjenige, welches man durch Fällung eines auflöslichen Kobalt-

salzes mittelst eines doppelkohlensauren Alkalis erhält, behält seine Farbe auch nach dem Trocknen bei; es löst sich in Säuren und in kohlensaurem Ammoniak auf. Im letztern Falle bildet es ein Doppelsalz von kohlensaurem Kobalt und Ammoniak. Die doppeltkohlensauren Alkalien lösen etwas feuchtes kohlensaures Kobalt auf.

Zweidrittel-kohlensaures Kobalt. Fällt man schwefelsaures Kobalt mit kohlensaurem Kali, so erhält man dieses Salz als rosenrothes Pulver. Ein Überschuß des Fällungsmittels löst viel davon auf, weil die frei gewordene Kohlensäure doppeltkohlensaures Kali bildet, und dieses dann eigentlich erst die Auflösung bewirkt. Diese Auflösung ist violett nelkenbraun gefärbt. Will man das Kobalt vollständig fällen, so muß man die Flüssigkeit sieden, weil dann das doppeltkohlensaure Kali zerstört wird; auch Verdünnung mit viel kaltem Wasser bewirkt dasselbe. Das Salz enthält 69 Kobaltoxyd und 31 Kohlensäure.

Behandlung der Kobaltminern.

1923. Alle Kobalterze, welche man gewöhnlich zu behandeln hat, sind entweder mit Arsenik oder Schwefel-Arsenik verbunden. Sie enthalten außerdem fast immer Eisen, Kupfer, Antimon und zuweilen Wismuth. Beinahe nie aber fehlt das Nickel und zuweilen ist es in bedeutender Menge vorhanden. Die Natur dieser Mineralien kommt denen der Nickel-

edenen salpetersauren Salze bewirkt, nach Maaßgabe der ingern Auflöslichkeit der möglicherweise entstehenden arse- auren Salze. Zuerst fällt das arsenikſaure Eisen als blich weißer Niederschlag zu Boden. Da das arseniksre Kobalt die meiste Löslichkeit besitzt, so bleibt es auch längsten aufgelöst. An seiner Rosenfarbe läßt es sich ht erkennen und dann muß man mit der Fällung aufhö-, wenn es niederzufallen beginnt.

Soll die Trennung gut vor sich gehen, so muß man Auflösung gehörig mit Wasser verdünnen, das kohlensaure ki langsam hinzufügen und beständig dabei umrühren.

Wenn nichts weiter als arsenikſaures Kobalt in der issigkeit ist, gießt man Ätzkali im Überschusse zu und läßt m ½ Stunde kochen. Die Arsenikſäure verbindet sich mit n Kali und das Kobaltoxyd mit etwas Nickeloxyd gemengt lt als Hydrat nieder. Man bringt es nun auf ein Filter d wäscht es sorgfältig aus.

Die Darstellung des Kobaltoxydes geschieht fast immer hufs der Bereitung der blauen Farben, welche auf Porzel- n im Scharffeuer oder unter der Muffel eingebrannt wer- n. Bleibt in diesen Farben noch etwas Arsenik zurück, so det oft beim Einbrennen eine Reduktion Statt, welche zelne Körnchen von Arsenikkobalt erzeugt, die durch ihr tallisches Ansehen und ihre Farbe leicht erkannt werden.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, braucht man nur s Kobalthydrat zwei bis dreimal hintereinander mit neuen engen Ätzkalis zu kochen. Man glaubt übrigens fast allge- in, daß etwas Arsenikſäure zur Erzeugung eines schönen aus nöthig sey. In Folge dessen pflegen die Porzellan- brikanten das arsenikſaure Eisen mittelst kohlensauren Ka- s zu scheiden, und nachher auch die Fällung des Kobalts t diesem Salze vorzunehmen und zu vollenden. Dadurch halten sie arsenikſaures und kohlensaures Kobalt zugleich. ie waschen den Niederschlag aus und glühen ihn zur Ver- gung des Wassers und der Kohlensäure. Es bleibt nun n Gemenge von Kobaltüberoxyd, arsenikſaurem Kobalt mit was Nickeloxyd zurück, je nach der Beschaffenheit der ange- andten Miner.

Zugegeben, daß die Arsenikſäure wirklich nöthig ſey, ſo würde es immerhin beſſer ſeyn, ſowohl das Kobaltoxyd wie das arſenikſaure Kobalt jedes für ſich rein darzuſtellen und dann ein ſtets ſich gleichbleibendes Gemenge aus beiden zu bilden, denn die Natur der Niederſchläge wechſelt jedesmal, ſo oft man wieder neue Kobalterze zu behandeln hat.

Um Salpeterſäure bei der Oxydation der Metalle zu erſparen, röſtet man gewöhnlich die Miner zuerſt. Man pulveriſirt ſie vorher fein und verjagt dann durch Glühen einen Theil Schwefel und Arſenik daraus, die als ſchweflichte und arſenichte Säure ſich verflüchtigen. Anfangs erhitzt man nur gelinde, um das Schmelzen des Erzes zu verhüten, ſpäter erſt, wenn die Dämpfe abnehmen, kann man ſtärker feuern. Man giebt auch nach und nach etwas Kohlenpulver zu, welches die Entbindung der Arſenikdämpfe noch vermehrt, weil dadurch die ſchon gebildete Arſenikſaure wieder in arſenichte Säure reduzirt wird. Nach dem Röſten behandelt man die Maſſe mit kochender Salpeterſäure, um alle Metalle aufzulöſen. Die Auflöſung enthält dann Arſenik, Kupfer, Eiſen und Nickel und wird wie oben behandelt.

1925. Liebigs Verfahren. Da es ſehr wohlfeil iſt und man das Kobalt ganz frei von Eiſen und Arſenik erhält, ſo iſt es ſehr wahrſcheinlich, daß es bald die älteren, in den Fabriken gebräuchlichen Methoden ganz verdrängen

Die geschmolzene Masse enthält schwefelsaures Kobalt, itrales schwefelsaures Kali und endlich arsenikſaures Eisen-)d nebst etwas arsenikſaures Kobalt. Man pulverisirt die asse und kocht sie in einem gußeisernen Kessel mit Wasser lange, bis sie nicht mehr rauh oder körnig erscheint. Den ißen oder gelblichen Rückstand sondert man durch Abgießen er Filtration von der Flüssigkeit. Zu der rosenrothen So- ion giebt man hierauf eine Auflösung von gewöhnlicher ttasche, wodurch kohlensaures Kobalt gefällt wird. Der ederschlag wird dann wiederholt recht sorgfältig ausgewa- en, und das letzte ablaufende Wasser zur Auflösung neuer rtionen geschmolzener Masse angewendet.

Die zuerst filtrirte Flüssigkeit ist eine gesättigte Auflö- ig von schwefelsaurem Kali; diese dampft man zur Trockne und verwandelt sie aufs Neue in saures schwefelsaures ali, indem man es mit der Hälfte seines Gewichtes Schwe- säure schmelzt; man kann sich so desselben, einen kleinen Ver- st abgerechnet, immer bedienen.

Dieses Verfahren gründet sich darauf, daß das schwe- saure Kobalt nicht durch die Rothglühhitze zerstört wird, d daß ferner das arsenikſaure Eisen und Kobalt in allen utralen Flüssigkeiten unauflöslich ist.

Das auf diese Weise dargestellte Kobaltoxyd enthält n Nickel; das Eisen ist in so geringer Menge vorhanden, ß der Gallusaufguß seine Anwesenheit nicht mehr an- gt. Es könnte nun bloß noch Kupferoxyd enthalten, wenn ches in der Kobaltminer vorhanden wäre, dann ließe es aber leicht durch Schwefelwasserstoff abscheiden. Die flösung der geschmolzenen Masse wird zuweilen gelblich un gefällt, ohne daß man übrigens eine Spur von Arse- darin entdecken könnte; dieser Niederschlag ist dann Schwe- antimon, gemengt mit etwas Schwefelwismuth.

Man kann in dem Falle die von Berthier entdeckte Rei- ungsmethode sehr vortheilhaft anwenden und mit der Arse- säure überschüssiges Eisenoxyd zusammenbringen. Man rf dann nur der geschmolzenen Masse rothgeglühtes schwe- saures Eisen und $\frac{1}{10}$ Salpeter zusetzen; als Rückstand er- lt man jetzt nur arsenikſaures Eisen und kein arsenikſaures

die zweite Behandlung des kobalthaltigen Rückstandes ersparen.

Damit die Operation aber ein recht gutes Resultat gebe, muß man die überschüssige Schwefelsäure des sauren schwefelsauren Kali's durch Rothglühen vollkommen austreiben.

Analyse kobalthaltiger Körper.

1926. Wir wollen hier nur die zur Scheidung des Kobalts aus seinen Minern anwendbaren Methoden kennen lehren, d. h. dasjenige Verfahren beschreiben, wodurch man es von den damit gewöhnlich vorkommenden Metallen sondern kann.

Man bestimmt das Kobalt quantitativ entweder als Oxyd oder als schwefelsaures Salz. Im ersten Falle scheidet man das Oxyd durch Kali ab und verwandelt es durch Glühen, oder durch Erhitzung mit etwas Salpetersäure in Überoxyd. Glüht man das schwefelsaure Kobalt roth, so läßt es sich sehr genau quantitativ bestimmen.

1927. Das Eisen läßt sich leicht vom Kobalt trennen, wenn letzteres als Oxyd und ersteres als rothes Oxyd vorhanden und beide in einer Säure aufgelöst sind. Da das Eisenoxyd eine sehr schwache Basis ist, so wird es durch die tropfenweise zugefügten kohlensauren Alkalien zuerst gefällt. Tassaert lehrte ein vortreffliches Mittel kennen,

lösen im Wasser, welches das Eisenoxyd zurückläßt, werden dann beide von einander geschieden.

1928. Das Mangan läßt sich leicht vom Kobalt trennen, indem man ersteres in mangansaures Kali verwandelt. Man glüht beide Metalle als Oxyde mit etwas Kali oder Salpeter und laugt dann den Rückstand aus, wobei das mangansaure Kali aufgelöst wird. Behandelt man das rückständige Kobaltoxyd noch einmal so, so ist es vollkommen rein.

Berthier fand, daß wenn man eine Auflösung beider Metalle fällt und die erhaltenen Oxyde glüht, so wird das Kobalt Überoxyd und das Mangan Oxyd-Oxydul. Behandelt man dieses Oxydgemenge durch Salpetersäure, so wird bloß das Kobalt unter Sauerstoffentbindung aufgenommen.

Man kann auch beide Metalle als kohlensaure Salze mit Chlor behandeln, welches das Mangan in Überoxyd verwandelt und das Kobalt als Chlorid auflöst. Hat man überschüssiges Chlor angewendet, so löst sich auch etwas Mangan auf, allein dieses kann durch Kochen wieder niedergeschlagen werden. Man kann beide Metalle auch auf trocknem Wege von einander scheiden, indem man sie als Oxyde mit der fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge erdigen Glases in einem kohlengefütterten Tiegel zusammenschmelzt. Das Kobalt wird reduzirt, während das Mangan in die Schlacken geht.

1929. Das Kupfer scheidet man vom Kobalt, indem man es durch einen blanken Eisenstab oder durch Schwefelwasserstoff fället. *)

1930. Das Arsenik läßt sich vom Kobalt leicht auf folgende Weise trennen. Mittelst Salpetersäure oder Königswasser verwandelt man das Arsenik in Arsenikſäure und fället dann alles Kobalt als arsenikſaures Salz mittelst eines kohlensauren Alkali's, wenn nämlich das Arsenik vorherrscht; hierauf scheidet man den Rest Arsenik durch Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit.

Herrscht das Kobalt vor, so kann man ein bestimmtes Quantum Arsenikſäure zufügen. Um das arsenikſaure Ko-

*) Letzteres ist offenbar vorzuziehen, weil man dadurch das Kobalt nicht wieder aufs Neue verunreinigt. A. u. E.

balt zu zerlegen, löst man es in Salpetersäure auf, giebt in die Auflösung salpetersaures Blei, dampft zur Trockne ab und nimmt dann den Rückstand wieder in Wasser auf. Das salpetersaure Kobalt löst sich auf und das arseniksaure Blei bleibt zurück.

Ist das Arsenik als arsenichte Säure mit dem Kobalt verbunden, so kocht man es mit Königswasser, um es in Arsenikſäure zu verwandeln und scheidet dann beide wie oben beschrieben. Bisweilen wendet man auch folgendes sehr genaue Verfahren an. Aus einer salpetersauren Auflösung, welche arsenikſaures Kobalt enthält, fället man das Arsenik durch Schwefelwasserstoff. Allein da man zugleich mit dem Schwefelarsenik auch etwas freien Schwefel erhält, so muß man den Niederschlag aufs Neue wieder zerlegen, wodurch die Operation sehr mühsam wird.

Man kann auch das Arsenikkobalt mit Salpeter in einem Tiegel schmelzen. Es bildet sich arsenikſaures Kali, welches man durch Wasser vom Kobaltoxyd scheiden kann, indem dieses ungelöst zurückbleibt.

Von allen Scheidungsmethoden ist die beste, wenn man das Arsenikkobalt durch trocknes Chlorgas zersetzt. Man bringt zu dem Ende die Verbindung in eine Röhre, und läßt das trockne Chlorgas langsam in die durch eine Alkohollampe gelinde erhitzte Röhre strömen. Der Chlorüberschuß nimmt die sich bildenden Chloride mit fort und führt

ver zu Boden. Die Wirkung würde vollständig seyn, wenn man 2 At. Kobalt gegen 1 At. Nickel im Gemenge hätte. Ist aber Kobaltüberschuß vorhanden, so bildet sich zwar sehr reines Kobaltüberoxyd, aber die Auflösung enthält zugleich auch Chlorkobalt. Ist dagegen Nickelüberschuß da, so erhält man reine Nickelauflösung, allein der Niederschlag enthält auch Nickelüberoxyd. Das Nickelüberoxyd kann die neutralen Kobaltsalze in der Siedhitze zersetzen. Das Kobalt fällt dann als Überoxyd nieder, während das Nickel Oxyd wird und sich auflöst.

Das Nickelüberoxyd löst sich leichter als das Kobaltüberoxyd in der Salzsäure auf, daraus folgt, daß, wenn man Gemenge beider durch genau bestimmte Säuremengen behandelt, man diese zwei Metalle von einander scheiden kann. Wenn auch diese Scheidung einige Schwierigkeiten darbietet, so lassen sich wenigstens dadurch die Stoffe sehr leicht rein darstellen. Wendet man nicht soviel Säure an, daß alles Nickel aufgelöst wird, so erhält man sehr reines Chlornickel. Eine neue Behandlung mit einer etwas zu starken Säuremenge giebt eine gemengte Auflösung und reines Kobaltüberoxyd als Rückstand.

Hat man ein Gemenge von viel Kobalt und wenig Nickel, so läßt sich sehr zweckmäßig die von Laugier entdeckte Methode anwenden. Man löst beide Metalle in einer Säure auf und fället sie durch ein kohlensaures Alkali. Hat man die kohlensauren Niederschläge gehörig ausgesüßt, so übergießt man sie mit Sauerkleesäure im Überschuß. Es bilden sich nun zwei unlösliche oxalsaure Salze, auf welche man verdünntes Ammoniak giebt, bis sie vollständig sich aufgelöst haben. Diese Auflösung wird nun in eine Abdampfschale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. In dem Maße als Ammoniak verdunstet, fällt das oxalsaure Nickel als grünes Pulver zu Boden, indem es etwas oxalsaures Kobalt mit fället. Die Flüssigkeit wird nun rosenroth und enthält nur noch oxalsaures Kobalt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und wenn sie nach Verlauf eines Tages das oxalsaure Nickel nicht gänzlich abgesetzt hat, so

dampft man sie zur Trockne ab. Man erhält dadurch ein ganz reines Kobaltsalz.

Hat man im Gegentheil ein Gemenge von viel Nickel und wenig Kobalt, so wendet man besser das Verfahren von Philips an. Man habe die beiden Körper als Salz im Wasser aufgelöst. Es wird nun so viel Ammoniak zugefügt, daß der Überschuß den anfangs gebildeten Niederschlag wieder auflöst. Hierauf man verdünnt man die Auflösung mit ziemlich viel frisch ausgekochtem Wasser und bringt die Flüssigkeit in eine mit eingeriebenem Stöpsel versehene Glasflasche. Man fügt nun Ätzkali hinzu, so lange als der Niederschlag noch apfelgrün erscheint und die Flüssigkeit eine blaue Farbe behält. Bei ruhigem Stehen setzt sich das Nickeloxydhydrat zu Boden und es bleibt eine klare mehr oder minder dunkelrothe Flüssigkeit darüber stehen. Man dekantirt nun diese, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Alles Nickel ist nun im Niederschlag und aller Kobalt in Auflösung. Dieses Verfahren eignet sich wohl für Analysen am besten, und es gelingt immer, wenn man die Luft recht vollkommen von der Flüssigkeit abhält. Im entgegengesetzten Fall würde sich Kobaltüberoxyd bilden, welches mit dem Nickeloxydhydrat niederfiele. Um sicher zu seyn, daß dieß nicht der Fall ist, muß man das Letztere in einer schwachen Säure auflösen, wobei sich dann das Kobaltüberoxyd als schwarzes Pulver absondern würde.

Capitel VIII.

Cerium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1932. Das Cererium oder Cerium wurde 1804 durch Hisinger und Berzelius im Cerit entdeckt.

Dieses Metall ist schwierig auf gewöhnlichem Wege darzustellen, da dessen Oxyd sich durch Kohle nicht rein reduziren läßt. Man erhält durch Glühen des Oxydes mit Kohle nur ein schwarzes, zuweilen jedoch auch weißes zusammengebackenes Pulver, welches Kohlencerium zu seyn scheint. In diesem Zustande wird es von Säuren z. B. von Salzsäure unter Wasserstoffentbindung aufgelöst.

Mosander wählte nun zur Reduktion das bei Darstellung der Erdmetalle gebräuchliche Verfahren und erhielt sehr fein zertheiltes, allein immer noch nicht ganz reines Cerium.

Man bereitet zu dem Ende in einer Glasröhre Chlorcerium und setzt diese Röhre in Verbindung mit einem Apparat, welcher trocknes Wasserstoffgas entbindet. Ist die Röhre mit diesem Gase angefüllt, so bringt man ein Stück Kalium unmittelbar hinter das Chlormetall und läßt es schmelzen, damit das noch anhängende Steinöl durch das Gas mit fortgeführt werden kann. Man erhitzt nun das Chlorid bis zum schwachen Glühen, und sodann auch das Kalium mit einer zweiten Alkohollampe, um die Dämpfe desselben mit dem Wasserstoff über das Chlorid zu treiben. Die Zersetzung findet unter Erglühen und zuweilen mit schwacher Detonation Statt. Es bleibt in der Röhre eine braune, harte und zusammengebackene Masse zurück, die man schnell mit Alkohol von 85° auswäscht, um das Chlorkalium aufzulösen; der Rückstand wird dann zwischen weißem Filtrirpapier ausgepreßt und im luftleeren Raum getrocknet.

1934. Das erhaltene Cerium enthält immer etwas Oxyd und bisweilen auch basisches Chlorcerium. Es ist ein braunes oder röthliches Pulver, welches durch Reiben etwas metallisch glänzend wird. Dieses Pulver leitet die Elektrizität nicht, riecht an der Luft beständig nach Wasserstoffgas und bleicht nach und nach. Durch Erhitzen entzündet es sich, mit Salpeter und chlorsaurem Kali verpufft es; es zersetzt das Wasser selbst bei Nullgrad und braußt in der Siedhitze mit demselben vollkommen auf, indem sich viel Wasserstoff entbindet. Mit Säuren liefert es auch Wasserstoffgas, ja selbst mit Alkohol von 0,85 entbindet sich langsam eine kleine Menge dieses Gases. Das Cerium entzündet sich im Schwefeldampf und im Chlorgas; im Phosphordampf erleidet es keine Veränderung.

Würden diese Eigenschaften alle dem Cerium angehören, so müßte es in die zweite Abtheilung der Metalle gestellt werden, allein es ist noch ungewiß, ob nicht Kalium damit gemengt war.

Ceriumoxydul. (Protoxide de Cérium.)

1935. Als Hydrat ist es weiß, pulverig und im Wasser unlöslich; bisweilen ist es auch gallertförmig und durchscheinend. Dieses Hydrat verliert sein Wasser leicht in der Glühhitze, zersetzt es aber auch theilweise, indem es in Oxyd sich

ser, weshalb man eigentlich das wasserfreie Oxydul noch nicht genau kennt.

Ceriumoxyd. (Peroxide de Cérium.)

1936. Es ist ziegelroth und gleicht einem Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde.

Es ist in der Hitze weder schmelzbar, noch zersetzt es sich und ist auch ganz feuerbeständig. Es verbindet sich mit den Säuren und bildet damit Salze, die aufgelöst immer sauer reagiren. Die Salzsäure verwandelt es unter Chlorbildung in Chlorür. Durch Kohle und andere Sauerstoff anziehende Körper verwandelt es sich in Oxydul. Man erhält das Oxyd durch Glühen des salpetersauren Oxydes oder durch Erhitzen des kohlensauren Oxyduls an der Luft.

Die Ceriumoxyde lösen sich, vor dem Löthrohr behandelt, in Borax oder Phosphorsalz auf. In der innern Flamme geben sie ein ungefärbtes Glas, in der äußern aber ein rothes, welches beim Erkalten blaßgelb wird.

Das Ceriumoxyd bildet mit Wasser ein hellgelbes Hydrat, welches beim Trocknen dunkler wird und sich im Feuer leicht zersetzt. Man erhält es durch Fällen eines Oxydsalzes mittelst überschüssigem Ätzalkali. Es besteht aus 2 At. Cerium und 3 At. Sauerstoff und hat in 100 Thl. 79,3 C. und 20,7 S.

Weder Kali, Natron noch Ammoniak lösen dieses Oxyd auf, allein die kohlensauren Alkalien nehmen etwas davon auf und färben sich gelb.

Salzähnliches Ceriumoxyd. (Oxide salin de Cérium.)

1937. Es ist dieß das gelbe Pulver, welches man durch sehr starkes Glühen des oxalsauren Ceriums in verschlossenen Gefäßen erhält. Das Ceriumoxydulhydrat, so wie das kohlensaure Salz liefern beim Glühen dasselbe Produkt und endlich wird das Oxyd in denselben Zustand versetzt, wenn man es in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt.

Es löst sich dieses Oxyd in Salzsäure unter Chlorentbindung auf.

Chlorcerium. (Chlorure de Cérium.)

1938. Man bringt in eine Glasröhre Schwefelcerium und läßt trocknes Chlorgas darüber streichen, indem man mit der Lampe erhitzt. Es bildet sich Chlorschwefel und Chlorcerium; ersteres wird durch das Chlorgas fortgeführt. Das in der Röhre bleibende Chlormetall ist weiß, porös und zusammenhängend. In der Rothglut schmilzt es gleich dem Chlormangan. Löst man Chlorcerium im Wasser auf und dampft es bei gelinder Hitze wieder zur Trockne ab, so hält es noch chemisch gebundenes Wasser zurück. Durch stärkeres Erhitzen zersetzt sich das Chlorid und bildet ein unlösliches Oxydchlorid, während Salzsäure fortgeht. Das Chlorcerium muß 1 At. Cerium und 2 At. Chlor enthalten.

Auch durch Auflösen des Ceriumoxydes in Salzsäure erhält man Chlorcerium. Dieses kann sich auch mit Wasser verbinden und krystallisirt dann zuweilen in vierseitigen Säulen.

Noch kennt man kein dem Ceriumoxyd entsprechendes Chlorcerium.

Bromcerium. (Bromure de Cérium.)

1939. Das Ceriumoxyd löst sich in Bromwasserstoffsäure auf und bildet damit eine farblose Flüssigkeit, welche durch Abdampfen nicht zum Krystallisiren gebracht werden

chen läßt; auch läßt es sich darstellen, wenn man das Oxyd mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron erhitzt. Man nimmt 2 Thl. Oxyd, 2 Thl. kohlensaures Natron und ½ Thl. Schwefel und bringt das Gemisch in einen kohlengefütterten Tiegel. Die geglühte Masse wird dann ausgewaschen und hinterläßt das reine Schwefelmetall in gelblich grünen, durchscheinenden Schuppen. Das mittelst Schwefelkohlenstoff bereitete Schwefelcerium ist zinnoberroth.

Der Schwefelwasserstoff reagirt nicht auf Ceriumauflösungen, dagegen werden diese durch die Schwefelalkalimetalle als weißes Schwefelceriumhydrat gefällt. Mit reinen Ceriumoxydsalzen geben diese Reagenzien dagegen einen dunkelgrünen Niederschlag, der ohne Zweifel wasserhaltiges anderthalb Schwefelcerium ist.

Selencerium. (Séléniure de Cérium.)

1942. Läßt man einen Strom Wasserstoffgas über rothglühendes selensaures Ceriumoxydul gehen, so erhält man dieses Selenmetall als ein braunrothes Pulver.

Phosphorcerium. (Phosphure de Cérium.)

1943. Leitet man Phosphorwasserstoffgas über weißglühendes, in einer Porzellanröhre befindliches Ceriumoxyd, so erhält man ein graues Pulver aus Phosphorcerium und phosphorsaurem Cerium bestehend. Letzteres kann durch starke Säuren abgeschieden werden, ohne daß dadurch das Phosphormetall angegriffen würde.

Kohlencerium. (Carbure de Cérium.)

1944. Erhitzt man oxalsaures Cerium in verschlossenen Gefäßen mäßig, so erhält man ein pulveriges Gemenge aus Ceriumoxyd und dieser Verbindung. Durch Salzsäure können beide von einander geschieden werden, indem diese das Oxyd unter Chlorentbindung auflöst und das Kohlencerium als ein schweres bräunlich schwarzes Pulver zurückläßt. Laugier erhielt dieses Kohlenmetall, indem er das Oxyd mit Öl angefeuchtet in einer Retorte glühte.

Ceriumsalze.

1945. Es giebt Ceriumoxydul- und Oxydsalze. Die ersteren sind farblos, schmecken etwas süßlich und reagiren stets sauer. Die meisten sind im Wasser und einige auch im Alkohol auflöslich. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht, durch Schwefelalkalimetalle weiß gefällt; auch durch gelbes Cyaneisenkalium werden sie weiß niedergeschlagen. Die Alkalien fällen sie weiß und lösen diesen Niederschlag nicht wieder auf. Durch Gallusaufguß erfolgt keine Fällung.

Die kohlensauren Alkalien fällen sie als kohlensaures Cerium. Auch werden die Ceriumoxydsalze durch schwefelsaures, weinsteinsaures und sauerkleesaures Kali gefällt.

Die Oxydsalze unterscheiden sich von den Oxydulsalzen blos durch die Farbe, die gewöhnlich gelblich roth ist. Konzentrirt werden sie durch schwefelsaures Kali als gelbes Doppelsalz gefällt.

Im Allgemeinen sind die Ceriumoxydulsalze den Mangan- und Eisenoxydulsalzen ähnlich; die Oxydsalze hingegen haben mehr Ähnlichkeit mit den Eisen- und Manganoxydsalzen.

Das Cerium wird durch kein anderes Metall gefällt.

Schwefelsaures Ceriumoxydul. (Sulfate de protoxide de Cérium.)

[illegible]

Krystalle verwandeln sich nach und nach in ein Gemenge von saurem schwefelsaurem Oxydul und basisch-schwefelsaurem Oxyd. Die Schwefelsäure verbindet sich leicht mit Ceriumoxyd, wenn man sie, mit Wasser verdünnt, in der Siedhitze darauf einwirken läßt. Die oraniengelbe Auflösung liefert durch Abdampfen gelbe Krystalle.

Dieses Salz schmeckt süßlich sauer und wird durch Alkalien wie das Oxydulsalz auch nur theilweise zersetzt, indem ebenfalls Doppelsalze entstehen. Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein oraniengelbes, im kalten Wasser fast unlösliches, im kochenden Wasser aber auflösliches Salz In einer gesättigten Solution von schwefelsaurem Kali ist dieses ganz unauflöslich.

Selenichtsaures Ceriumoxyd. (Sélénite de deutoxide de Cérium.)

1948. Das Neutralsalz gleicht fast ganz dem Uranoxydsalz.

Selenichtsaures Ceriumoxydul. (Sélenite de protoxide de Cérium.)

Es ist ein weißes unlösliches Pulver, welches sich in selenichter Säure auflöst und dann ein saures Salz bildet.

Salpetersaures Ceriumoxydul. (Nitrate de protoxide de Cérium.)

1949. Dieses leichtlösliche Salz verwandelt sich in der Hitze in Oxyd und salpetrige Säure. Man erhält es durch Auflösen des kohlensauren Ceriums in Salpetersäure. Es krystallisirt nur schwierig.

Salpetersaures Ceriumoxyd. (Nitrate de peroxide de Cérium.)

Das Oxyd löst sich nur schwierig in kalter Salpetersäure auf, aber damit erwärmt erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, welche nicht krystallisirt, wenn sie gehörig gesättigt ist. Mit Säureüberschuß erhält man durch Abdampfen

weiße blätterige und zerfließbare Krystalle, welche beim Trocknen gelb werden. Fügt man dieser Salzauflösung etwas salpetersaures Eisenoxyd hinzu, so wird sie dadurch blutroth gefärbt.

Phosphorsaures Cerium. (Phosphate de Cérium.)

1950. Die Phosphorsäure und die auflöslichen phosphorsauren Salze schlagen die Chlorceriumauflösung weiß als phosphorsaures Ceriumoxydul nieder. Dieses löst sich in Salpetersäure, Salzsäure, nicht aber in Phosphorsäure auf.

Arsenikfaures Cerium. (Arséniate de Cérium.)

1951. Das neutrale Salz löst sich im Wasser nicht auf, dagegen sehr leicht in Säuren und selbst in Arsenikfäure. Diese Säure fället die Chlorceriumauflösungen nicht, weshalb man durch doppelte Wahlverwandtschaft dieses Salz bereiten muß. Das saure Salz krystallisirt nicht, sondern stellt sich nur als eine gallertartige farblose Masse dar.

Kohlensaures Ceriumoxydul. (Carbonate de protoxide de Cérium.)

1952. Es sind weiße, perlmutterglänzende Schüppchen,

und entdeckte bei Zerlegung desselben das Cerium. Es
det sich derb in Ryddarhytta (Schweden) und enthält
riumoxydul 68,6, Eisenoxyd 2,0, Kalk 1,2, Wasser 9,7,
selerde 18,0 und kann als eine Verbindung von 1 At. Cer-
ydul, 1 At. Kieselerde und 2 At. Wasser betrachtet werden.

Allanit oder Cerin. Dieser ist bei Weitem seltener
der vorige und enthält: Ceriumoxydul 9,2, Eisenoxyd 4,1,
lk 25,4, Kieselerde 31,5, Wasser 26,4. Wahrscheinlich ist
ein Gemenge von Hornblende und Cerit.

Gadolinit. Kommt wie die beiden vorigen in
hweden vor und enthält nach Berzelius: Ceriumoxydul
,69, Yttererde 45,0, Eisenoxyd 10,26, Kieselerde 25,8.

Außerdem kennt man noch zwei andere ceriumhaltige
ineralien, welche in Finbo bei Falun vorkommen: den
rthit und Pyrorthit.

ehandlung der ceriumhaltigen Mineralien.

1954. Man stellt zuerst entweder das Oxyd oder das
lensaure Oxydul dar. Mittelst dieser beiden kann man
leicht das Schwefelcerium verschaffen, und aus diesem
ederum das Chlorcerium bereiten; letzteres aber giebt nach
oben (1934) beschriebenen Weise das metallische Cerium.
t man Ceriumoxyd oder kohlensaures Ceriumoxydul, so
sen sich daraus alle Ceriumsalze darstellen. Gewöhnlich
ndet man den Cerit zur Gewinnung aller Ceriumpräpa-
te an. Man löst dieses in Salpetersäure oder Königswasser
der Siedhitze auf; der Rückstand ist fast reine Kieselerde.
die Auflösung hängt man Stücke krystallisirten schwefelsau-
Kali's, welche das Cerium als schwefelsaures Ceriumoxy-
l-Kali fällen. Dieser weiße Niederschlag wird in kochendem
asser aufgelöst und durch Ätzkali zersetzt, welches im Über-
usse zugegeben und damit digerirt werden muß, damit sich
n basisches Ceriumsalz bilden kann. Man erhält so ein
emenge von Ceriumoxydul- und Oxyd-Hydrat, welches
an jedoch stets untersuchen muß, um sich zu überzeugen,
ß es keine Schwefelsäure mehr enthält.

Analyse ceriumhaltiger Körper.

1955. Das Cerium kann leicht von andern Met
oxyden geschieden werden. Man bestimmt es als Ox
quantitativ. Es folgt hier die Analyse des Cerits als B
spiel.

Man findet denselben mit Bleiglanz, Kupferkies u
Schwefelkies, und zuweilen auch mit kohlensaurer Ka
oder Bittererde gemengt. Da er durch Essigsäure nicht a
gegriffen wird, so digerirt man ihn mit dieser Säure, u
den Kalk und die Magnesia aufzulösen. Es bleibt da
der Cerit und die übrigen metallischen Mineralien zuri
Diesen Rückstand löst man in kochendem Königswasser a
Die saure Auflösung wird nun abgegossen, zur Trockne
gedampft und wieder in Wasser aufgelöst. Es bleibt K
selerde zurück. Diese kann Chlorblei enthalten, welches m
durch Kochen mit Salzsäure abscheidet, welche das Chl
blei auflöst. Die erste saure Flüssigkeit enthält Kupf
Eisen, Cerium und Schwefelsäure. Man fället letztere du
ein Barytsalz und dann die drei Oxyde durch ein Alk
und löst das im Niederschlage enthaltene Kupfer durch A
moniak auf. Das rückständige Gemenge von Eisen- u
Ceriumoxyd wird wieder aufgelöst und zur Auflösung k
lensaures Ammoniak tropfenweise gegeben; anfänglich fä
das Eisenoxyd, später kohlensaures Ceriumoxyd nieder.

In diesem Zustand kann man es quantitativ bestimmen; man schmelzt es mit der dreifachen Menge kohlensauren Kali's, laugt die Masse aus und erhält dann das reine Ceriumoxyd.

Die Yttererde ist nun in der ersten Auflösung nebst schwefelsaurem Kali und etwas Ceriumoxyd geblieben. Man schlägt die Yttererde nieder und glüht sie. Ist sie von Ceriumoxyd rein, so ist sie weiß; sollte sie aber gelb erscheinen, so enthält sie dieses Oxyd und muß dann durch kohlensaures Ammoniak davon geschieden werden, welches nur die Erde auflöst.

Das Eisen läßt sich leicht vom Ceriumoxyd scheiden, wenn es selbst als Oxyd vorhanden ist; es kann dann durch ein kohlensaures Alkali vor jenem gefällt werden. Man könnte auch beide Oxyde zugleich fällen und durch Essigsäure wieder auflösen. Die Auflösung müßte man dann zur Trockne abdampfen und durch Wasser wieder aufnehmen. Es würde dann nur das essigsaure Cerium aufgelöst und das durch's Abdampfen zersetzte essigsaure Eisensalz bliebe als Eisenoxyd zurück. Man kann auch, nachdem beide Oxyde gefällt worden, die Masse mit Oxalsäure behandeln, welche nur das Eisen auflöst. Die Scheidung kann auch auf trocknem Wege geschehen, indem man die beiden Oxyde im kohlengefütterten Tiegel mit einem kieselsauren Salze schmelzt. Das Eisenoxyd giebt ein Metallkorn und das Cerium geht in die Schlacke.

Cerium und Mangan können mittelst schwefelsauren Kali's von einander geschieden werden. Das beste Mittel ist jedoch, die Masse entweder mit Ätzkali oder mit Salpeter rothzuglühen. Es bildet sich dann mangansaures Kali, welches im Wasser auflöslich ist, und Ceriumoxyd bleibt zurück. Dieses Verfahren ist vorzüglich geeignet, wenn wenig Mangan vorhanden ist; ist aber viel davon zugegen, so wendet man Chlor an, welches das Cerium in ein auflösliches Chlorid und das Mangan in ein unauflösliches Überoxyd verwandelt. Man zertheilt die Oxydhydrate im Wasser und läßt dann einen Strom Chlor durchgehen, bis ein merklicher Überschuß davon in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Capitel IX.

Wolfram. Binäre Verbindungen und S dieses Metalls.

1956. Die Wolframsäure wurde im Jahre 1780 Scheele im Tungstein, einem Mineral entdeckt, we wolframsaurer Kalk ist. Nicht lange nachher zeigter Brüder Elhuyart die Gegenwart der Wolframsäur Wolfram, in welchem sie mit Eisen- und Manganoxyd bunden ist. Sie stellten auch aus dieser Säure ein r Metall dar, welches den Namen Wolfram oder S (Tungstène *) erhielt. Dieses Metall ist dem Moly sehr ähnlich.

Es ist grau, schwammig oder körnig und glat wenn es nicht mit dem Polirstahl gerieben wurde, wo es erst einigen Glanz erhält. Es ist fast unschmelzbar, 17,6 und nähert sich dadurch den edlen Metallen; seine übertrifft die des Molybdäns.

Durch Erhitzen oxydirt es sich leicht und geht nach

Die Farben der Metalle werden dadurch wenig verändert. Mit Eisen, Kupfer und Zinn giebt es dehnbare Legirungen.

Man stellt das Wolfram leicht aus der Wolframsäure durch Glühen im kohlengefütterten Tiegel dar. So leicht aber diese Reduktion selbst ist, so schwierig läßt sich das reduzirte Metall schmelzen. Meistens erhält man nur eine schwammige, harte und sehr spröde Masse, die selbst durch die besten Feilen kaum angegriffen wird. Die Gegenwart eines kohlensauren Alkalis erleichtert die Reduktion bedeutend. Erhitzt man ein Gemenge von Wolframsäure und kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr auf Kohle, so erhält man leicht das Wolframmetall als ein stahlgraues Pulver. Am reinsten läßt sich das Wolfram darstellen, wenn man die Wolframsäure durch trocknes Wasserstoffgas reduzirt; man muß stark glühen und erhält dann das Metall als dunkelgraues Pulver. Nimmt man statt Wolframsäure wolframsaures Kali, so ist das aus dem Säureüberschuß durch Wasserstoff reduzirte Metall entschieden metallisch glänzend, indem das vorhandene wolframsaure Kali als Flußmittel seine Kohäsion begünstigt.

Bringt man eine Auflösung von wolframsaurem Ammoniak mit Zink in Berührung, so erhält man metallisches Wolfram als braunes Pulver.

Wolframoxyd, Scheeloxyd. (Protoxide de tungstène.)

1957. Dieses Oxyd ist ein braunrothes Pulver, erscheint aber auch zuweilen in braunen oder röthlichen metallisch glänzenden Schüppchen. An der Luft erhitzt brennt es wie Zunder und verwandelt sich in Wolframsäure. Wurde es auf nassem Wege dargestellt, so ist es kupferroth und giebt mit Natron eine schöne goldfarbige Verbindung. Es enthält 1 At. Wolfram = 1207,6 und 2 At. Sauerstoff = 200 oder in 100 Thl. 85,54 W. und 14,46 S.

Erhitzt man ein Gemenge von wolframsaurem Kali und Salmiak, so wird die Säure durch den Wasserstoff des Ammoniaks zu Oxyd reduzirt, welches sich leicht absondert, wenn man die Masse mit Wasser behandelt. Wöhler schmelzt

zu dem Ende 1 Thl. pulverisirten Wolfram mit 2 Thl. kohlensaurem Kali, löst den Rückstand in Wasser auf und fügt 1 ½ Th. Salmiak hinzu. Die Auflösung wird nun zur Trockne abgedampft und die trockne Salzmasse in einem hessischen Tiegel so lange geglüht bis das Ammoniaksalz gänzlich zersetzt oder verflüchtigt ist. Löst man die geschmolzene Masse in warmem Wasser auf, so setzt sich das Wolframoxyd als ein schweres schwarzes Pulver zu Boden. Man kocht es nun mit einer schwachen Kaliauflösung, um einen kleinen Antheil von wenig löslichem, saurem wolframsaurem Kali wegzuschaffen und süßt zuletzt das Oxyd durch reines Wasser gehörig aus. Will man daraus wieder Wolframsäure bereiten, so erhitzt man das Oxyd nur in einem offnen Tiegel; es entzündet sich bald und brennt sehr lebhaft, indem es sich in ein gelbes Pulver umwandelt.

Man erhält das Wolframoxyd auch, indem man Wasserstoff über erhitzte Wolframsäure strömen läßt und die Operation beendigt, wenn die Rothglut eintritt. Die Säure wird anfangs blau und es bildet sich wolframsaures Wolframoxyd, welches später in braunes Oxyd sich verwandelt, und bei weiter fortgesetzter Behandlung selbst in Metall übergeht. Die Operation ist deshalb sehr schwer zu regeln. Glüht man Wolframsäure eine Zeit lang in einem Tiegel, so erhält man auch Wolframoxyd; die Reduktion geschieht hier ohne Zweifel durch Kohlenwasserstoff. Die Säure muß hierzu sehr rein

amsaures Natron und glüht es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so bemerkt man keine Einwirkung. Stellt man aber diesen Versuch mit saurem wolframsaurem Natron an, so wird das Salz auf seiner Oberfläche bald kupferroth metallisch glänzend, und diese Umwandlung setzt sich allmählig durch die ganze Masse fort. Beim Erkalten geht die Farbe in Goldgelb über. Wird das Produkt mit Wasser behandelt, so löst sich das neutrale wolframsaure Natron auf und läßt ein schweres krystallinisches Pulver zurück, was goldähnlich glänzt. Kocht man die Masse mit Wasser, so läßt sich dadurch nicht alles wolframsaure Natron abscheiden. Man digerirt daher, um das anhangende Salz zu zersetzen, das rückständige Pulver mit konzentrirter Salzsäure. Der Rückstand wird dann mit einer Ätzkalilauflösung gekocht, um die Wolframsäure wegzuschaffen und zuletzt mit Wasser auswaschen. Nur durch Beobachtung dieser Vorschriften kann man diese Verbindung ganz rein erhalten.

Sie ist gelb, metallahnlich und in Würfeln krystallisirt, die um so größer ausfallen, je langsamer die Operation vor sich geht. In der reduzirten Salzmasse finden sich zuweilen Räume, welche mit kleinen stark glänzenden Würfeln ausgekleidet sind. Wenig chemische Praparate können sich mit dieser Verbindung in Absicht auf Glanz und Schönheit messen. Wird sie als feines Pulver im Wasser aufgeschlämmt, so ist sie, bei durchgehendem Sonnenlichte gesehen, grün durchscheinend wie Goldblättchen. Sie wird durch keine Säure, selbst durch Königswasser nicht zersetzt. Nur die konzentrirte Flußsäure allein löst sie auf. Die Ätzalkalien wirken nicht auf sie ein. An der Luft erhitzt verändert sie ihre Farbe, wird weich, schmilzt und verwandelt sich zum Theil in wolframsaures Natron. Nie gelingt es aber die ganze Masse in dieses Salz zu verwandeln, selbst wenn man im Sauerstoffgas operirt.

Das trockne und reine Chlor verwandelt diese Verbindung in Chlorwolfram, Chlornatrium, Wolframsäure und Wolframoxyd. Auf ähnliche Weise wirkt der Schwefel. Diese Verbindung enthalt 4 At. Wolframoxyd 87,81 und 1 At. Natron 12,19.

Wolframsäure oder Scheelsäure. (Acide tungstique.)

1959. Sie entspricht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Molybdänsäure. Rein ist sie hellgelb, geschmacklos und unauflöslich; als Hydrat ist sie sehr fein im Wasser zertheilt und geht selbst durch die Filter, vorzüglich wenn sie aus wolframsaurem Ammoniak gefällt wird. Diese Säure ist unschmelzbar, an der Luft unveränderlich und reagirt nicht auf die blauen Pflanzenfarben; sie wiegt 6,16. Durch Wärme und Licht scheint sie in grünliches oder bläuliches Oxyd reduzirt zu werden. Sie vereinigt sich mit starken Säuren und bildet damit unlösliche blaßgelbe Verbindungen; auch mit Ammoniak verbindet sie sich, wenn sie vorher nicht geglüht worden ist.

Mit Borax vor dem Löthrohr geschmolzen giebt sie ein gelbes oder röthliches Glas, je nach der angewandten Menge. Mit Phosphorsalz verhält sie sich ebenso in der äußern Flamme, in der innern aber färbt sie dasselbe schön blau gleich dem Kobalt, wenn sie nämlich rein ist. Geglüht wird sie von Säuren nicht mehr angegriffen, und löst sich auch in Alkalien auf. Mit den Basen kann sie nur durch Rothglühen verbunden werden. Diese Säure besteht aus 1 At. Wolfram = 1207,7 und 3 At. Sauerstoff = 300 und in 100 Thl. aus 80,09 W. und 19,91 S.

des Pulver ausgeschieden, welches man wohl auswäscht und glüht. Am besten ist es immer, sich des Ammoniaks zur Auflösung der unreinen Wolframsäure zu bedienen, und nachher das Salz durch Salpetersäure zu zersetzen. Man erhält so ein sehr reines Produkt. Berzelius wendet statt des Ätzammoniaks schwefelwasserstoffsaures Ammoniak im Überschuß an. Man erhält dann Schwefelwolfram, welches sich in schwefelwasserstoffsaurem Alkali auflöst. Zersetzt man dieses wieder durch Salpetersäure, so erhält man Schwefelwolfram als Niederschlag, der sich durch Rösten in Wolframsäure verwandelt. *)

Chlorwolfram. (Chlorure de tungsténe.)

1961. Wolframchlorid. (Perchlorure de tungstène). Wöhler erhielt es fast ganz rein, indem er das schwarze Oxyd in Chlor erhitzte; es bildet sich zugleich auch Wolframsäure. Man erhält dieses Chlorid in gelblich weißen Blättchen sublimirt, welche sich an der Luft in Wolframsäure und Salzsäure verwandeln. Im Wasser erfolgt diese Umbildung noch schneller, indem sich sehr reine Wolframsäure zu Boden setzt. Diese Verbindung ist schon in niedriger Temperatur flüchtig, ohne aber zuvor zu schmelzen. Sie besteht aus 6 At. Chlor und 1 At. Wolfram und in 100 Thl. aus 52,3 Ch. und 47,7 W.

1962. Wolframchlorür. Es bildet sich, wenn man Wolframetall in Chlor erhitzt. Das Metall fängt Feuer und verwandelt sich gänzlich in zinnoberrothes Chlorür. Es schmilzt leicht, kocht bald und verflüchtigt sich dann. Die Dämpfe sind viel dunkler roth als die der salpetrichten Säure. Dieses Chlorür zersetzt das Wasser und bildet blaues Oxyd und Salzsäure. In Kalisolution löst es sich unter Wasserstoffentbindung auf und bildet damit wolframsaures Kali und Chlorkalium. Auch mit Ätzammoniak entbindet es Wasserstoffgas; es entsteht eine gelbe Auflösung, welche sich beim langsamen Erhitzen entfärbt und braunes Wolframoxyd absetzt. Dieses Chlorür ist ähnlich dem Oxyd zusammengesetzt

*) Die Wolframsäure wird nicht technisch angewendet; wäre sie wohlfeil, so könnte sie in der Malerei benutzt werden. A. u. E.

und enthält 4 At. Chlor und 1 At. Wolfram oder in 100 Thl. 42,4 Ch. und 57,6 W.

1965. Röthes Chlorwolfram. Es bildet sich gewöhnlich mit dem Chlorid, allein nur in sehr geringer Menge. In langen durchscheinenden rothen Krystallen anschießend, ist es das schönste unter den Chloriden. Es ist sehr leicht schmelzbar und flüchtiger als die beiden andern Chloride. An der Luft verwandelt es sich in Wolframsäure, ebenso im Wasser unter Zischen gleich dem Ätzkalk.

Doppel-Schwefelwolfram. (Sulfure de tungstène.)

1964. Dieses Sulphurid entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Oxyd. Es entsteht, wenn man die Wolframsäure mit dem sechsfachen Gewichte Zinnobers erhitzt; das graulich-schwarze Pulver nimmt unter dem Polirstahl Metallglanz an. Durch Erhitzen wird es nicht zersetzt, durch Rösten an der Luft aber verwandelt es sich in Wolframsäure und schweflichte Säure. Es besteht aus 1 At. Wolfram und 2 At. Schwefel oder in 100 Thl. aus 74,89 W. und 25,11 S.

Es bildet sich diese Verbindung auch, wenn man Wolframsäure in Schwefeldämpfen oder in Schwefelwasserstoffgas weißglüht.

liche Verbindungen (die von Berzelius entdeckten Schwe-
salze). Es besteht aus 1 At. Wolfram und 3 At. Schwefel.

Wolframsaure Salze. (Tungstates.)

1966. Das wolframsaure Kali, Natron und Ammo-
ak ist löslich; alle übrigen wolframsauren Salze sind da-
gen unauflöslich. Diese Salze sind schmelzbar, wenn sie
Feuer nicht zersetzt werden. Die wolframsauren Alkalien
o wenig gefärbt oder nur gelblich; die übrigen wolfram-
ren Salze haben verschiedene Farben. Durch starke Säu-
werden sie zersetzt; selbst die Molybdänsäure und meh-
e Pflanzensauren zersetzen dieselben. Oft besteht der er-
tene Niederschlag aus viel Wolframsäure, etwas von der
gewandten Saure und der Basis des wolframsauren Sal-
; zuweilen enthält der Niederschlag nur beide Säuren.

Die Phosphorsäure ist die einzige, welche mit wolfram-
ren Salzen keinen Niederschlag giebt, weil sie damit ein
liches Doppelsalz bildet.

Kocht man die wolframsauren Salze mit starken Säu-
, so werden jene vollkommen zersetzt und die Wolfram-
re rein ausgeschieden.

Die wolframsauren Salze der vier letzten Abtheilun-
sind meistens schmelzbar und geben, durch Kohle reduzirt,
öhnlich Legirungen.

Die wolframsauren Alkalien reagiren alkalisch. Sind
neutral, so werden sie durch Wasserstoff nicht verandert.

Das Zinnchlorür, das Zink und das Eisen schlagen die
ren wolframsauren Salze blau nieder. Die schwefelwas-
offsauren Salze truben diese nicht, wenigstens wenn man
t eine Säure zugiebt. Der Niederschlag ist Dreifach-
wefelwolfram. Das Cyaneisenkalium fället diese Salze
n Hinzufugen einer Säure braun. Der Niederschlag ist
as auflöslich.

1967. Wolframsaures Kali. (Tungstate de
asse.) Es ist zerfließlich, unkrystallisirbar und im Was-
sehr loslich. Der Geschmack desselben ist metallisch und
nd. Vom Wasserstoff wird es in der Rothglut nur ver-

ändert, wenn es überschüssige Säure enthält, welche dann zu Metall reduzirt wird.

1968. Wolframsaures Natron. (Tungstate de soude.) Es löst sich in 4 Thl. kalten und 2 Thl. warmen Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten aus seinen Auflösungen in sechsseitigen Tafeln. Das doppelt wolframsaure Natron verwandelt sich, in der Hitze mit Wasserstoff behandelt, in neutrales Salz und in eine Verbindung von Wolframoxyd und Natron.

1969. Wolframsaurer Kalk. (Tungstate de chaux.) Durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet, erscheint es als ein körniges Pulver. Er findet sich auch in der Natur als Tungstein, in welchem Scheele zuerst die Wolframsäure auffand. Dieser ist gelblich weiß, fettglänzend und krystallisirt in regulären Octaedern. Spez. Gew. 5,8—6. Die Säure desselben enthält dreimal mehr Sauerstoff als die Basis. Man kann ihn entweder durch kohlensaure Alkalien zerlegen oder noch besser auf folgende Weise.

Das Mineral wird pulverisirt und einige Zeit lang mit Salpetersäure gekocht. Man verdünnt nun mit Wasser und wäscht den Niederschlag gehörig aus, um den salpetersauren Kalk wegzuschaffen. Hierauf gießt man Ammoniak auf den Rückstand, welches sich mit der Wolframsäure verbindet. Wiederholt man die ganze Operation mit dem nicht ange-

Salz, welches in vierseitigen Säulen krystallisirt. Im Wasser ist es etwas auflöslich.

Wolfram oder wolframsaures Eisen und Mangan.

1971. Dieses Doppelsalz kommt mit dem Tungstein und gewöhnlich auch von Schwefelmolybdän begleitet im Urgebirge mit den Zinnminern vor. Man findet es in Sachsen, Schweden, Böhmen, Cornwallis und Spanien, so wie endlich auch in Frankreich in der Nähe von Limoges. Es ist schwärzlich braun, schwach metallisch glänzend und wiegt 7,0 bis 7,5. Es giebt davon einige Varietäten, von denen die gewöhnlichste nach Berzelius enthält:

Wolframsäure . .	74,3
Eisenoxydul . . .	18,3
Manganoxydul . . .	6,2
Kieselerde	1,2
	100,0

Das Wolfram von Limoges enthält dieselbe Menge Säure, aber gleiche Gewichte von Eisen- und Manganoxydul.

Wolframsaures Blei. (Tungstate de plomb.)

1972. Es findet sich in der Natur ein wolframsaures Blei, welches wie das molybdänsaure Blei krystallisirt, da beide Säuren isomorph sind.

Wolframsaures Wolfram oder wolframige Säure. (Acide tungsteux.)

1973. Es ist dieß das blaue Produkt, welches man immer erhält, wenn man Wolframsäure mit reduzirenden Körpern zusammenbringt. Es bildet sich dann, ehe die Säure ganz in Oxyd reduzirt wird, stets wolframsaures Wolframoxyd. Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Wolframoxyd mit oxydirenden Körpern zusammenbringt, denn ehe dieses vollständig in Wolframsäure verwandelt ist, erscheint diese intermediäre Verbindung. Sie ist blau und verwandelt sich, an der Luft erhitzt, schnell in Wolframsäure.

Mit Basen in Berührung verwandelt sie sich in wolframsaure Salze.

Analyse wolframhaltiger Körper.

1974. Das Wolfram wird als Wolframsäure quantitativ bestimmt, allein es ist dieß eine unvollkommene Methode, weil diese immer in Säuren etwas auflöslich ist. Hierzu kommt noch, daß die mit einem Alkali verbundene Wolframsäure nur äußerst schwierig vollständig davon geschieden werden kann. In fast allen Fällen gründet sich jedoch die Bestimmung des Wolframs auf die Unlöslichkeit der Säure in den Säuren und auf ihre Löslichkeit in Ammoniak.

Am sichersten wäre es, bei Analysen immer wolframsaures Ammoniak zu bilden und dieses dann an freier Luft abzudampfen und zu glühen, wodurch man Wolframsäure als wägbaren Rückstand erhielte.

Capitel X.

Molybdän. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1975. Das Molybdän wurde von Scheele im Schwefelmolybdän im Jahre 1778 entdeckt. Man erhält es nie als geschmolzenes Metallkorn, sondern nur als körnige poröse Masse, welche dem Platinschwamm sehr ähnlich ist, aber dunkler erscheint. Die Körner sind deutlich krystallinisch und zuweilen selbst silberweiß. Aus Oxyd reduzirt hat das Metall wenig Glanz, erhalt solchen aber leicht durch Reiben. Es wiegt 8,6. An der Luft verändert es sich nach einiger Zeit, allein die Oxydation findet nur auf der Oberfläche statt. Durch Glühen an der Luft verwandelt es sich in braunes Oxyd, dann in blaue molybdänige Säure und zuletzt in weiße Molybdänsäure. Diese Oxydation ist jedoch nur oberflächlich. Zuweilen entzündet sich das Metall sogar bei der Oxydation. Das Molybdän zersetzt das Wasser nicht.

Die Salpetersaure verwandelt es in Molybdänsäure. Die konzentrirte Schwefelsäure geht in schweflichte Säure über und der freiwerdende Sauerstoff tritt an das Molybdän, um damit Oxyd und molybdänige Säure zu bilden. Salzsäure und Phosphorsäure wirken nicht auf dieses Metall ein. Die Arsenikſaure erzeugt, in der Hitze damit in Berührung gebracht, arsenichte und molybdänichte Säure.

Alkalische Auflösungen wirken äußerst schwach auf das Molybdan, dagegen oxydiren die Alkalien dasselbe auf trockenem Wege und es bilden sich molybdänsaure Salze. Sehr heftig wirkt der Salpeter darauf ein.

Fast alle Metalle können sich mit dem Molybdän verbinden und werden dadurch härter und schwerer schmelzbar;

geringe Mengen verändern deren Farbe und Dehnbarkeit nur unbedeutend.

Man stellt das Molybdän durch Reduktion der Säure mittelst Kohle dar. Diese Operation erfordert, wenn das reduzirte Metall nur zusammenbacken soll, schon eine sehr hohe Temperatur. Es ereignet sich dabei leicht der Umstand, daß ein Theil Säure sich verflüchtigt, ehe die Reduktion erfolgt.

Molybdänoxydul. (Protoxide de molybdène)

1976. Es ist dunkelbraun, wenig untersucht und sehr unbeständig. Man erhält es durch Glühen der Molybdänsäure mit einer bestimmten Menge Kohle. In feuchter Luft wird es blau und geht in molybdänige Säure über; es enthält 1 At. Molybdän = 596,8 und 1 At. Sauerstoff = 100 oder in 100 Thl. 85,9 M. und 14,1 S.

Das Hydrat desselben erhält man durch Fällung eines Oxydsalzes mittelst Ammoniak. Es ist dunkelbraun, und getrocknet schwarz. Dieses Hydrat entsteht auch immer, wenn man die Molybdänsäure mit einem derjenigen Metalle zusammenbringt, welche das Wasser zersetzen; hierher gehört z. B. das Zink, welches jedoch das Oxyd nicht rein, sondern mit Zinkoxyd gemengt niederschlägt. Durch Ammoniak läßt sich dieses wieder davon trennen. Will man es sehr rein

olybdänoxyd. (Deutoxide de molybdène.)

1977. Das Zink verwandelt die Molybdänsäure in ydul, dagegen das Kupfer reduzirt sie in Oxyd. Man igt zu dem Ende Molybdänsäure, Salzsäure und Kupfer ammen; die erstere verschwindet und die Flüssigkeit wird ikelroth; sie enthält nun Kupferchlorid und Chlormolyb-n, welches seiner Zusammensetzung nach dem Molybdän-yd entspricht. Durch überschüssig zugefügtes Ammoniak rd Molybdänoxyd daraus gefällt und das Kupferoxyd ibt aufgelöst. Der Niederschlag wird mit Wasser ausge-schen, dem man etwas Ammoniak zufügt.

Das Molybdänoxydhydrat gleicht dem Eisenoxydhydrat, der Luft färbt es sich grün und wird molybdänige Säure. ist im Wasser etwas auflöslich und färbt es dann gelb; thält das Wasser Salz, so ist es nicht mehr darin auflös-h. Es röthet das Lakmuspigment, verhält sich übrigens er durchaus nicht wie eine Säure. In kaustischen Alka-n löst es sich nicht auf; dagegen ist es in den kohlensau-n und besonders in den doppeltkohlensauren Alkalien auf-slich.

Im luftleeren Raum erhitzt, verliert es sein Wasser und dann nicht mehr in diesem auflöslich. Es erscheint dann nz schwarzbraun. Um es in diesem Zustand zu erhalten, itzt man ein Gemenge von molybdänsaurem Natron und almiak bis zum Rothglühen. Man wäscht dann den Rück-nd mit alkalisirtem Wasser aus, um den noch vorhandenen theil von nicht reduzirter Molybdänsäure zu entfernen, o erhält so ein röthlich braunes Oxyd in krystallinischen ättchen, welches 1 At. Molybdän und 2 At. Sauerstoff hält und in 100 Thl. aus 75 M. und 25 S. besteht.

Molybdänige Säure. (Acide molybdeux).

1978. Sie ist blau, in reinem Wasser auflöslich, nicht er in einer Salmiakauflösung. An der Luft absorbirt sie auerstoff und verwandelt sich in Molybdänsäure. Durch alpetersäure, Chlor und Königswasser verwandelt sie sich au-nblicklich in Molybdänsäure. Die molybdänige Säure kann ch als molybdänsaures Molybdänoxydul betrachtet werden.

Man bereitet die molybdänige Säure: 1.) durch R
duktion der Molybdänsäure mittelst Kohle bei niedriger Te
ratur, oder noch besser, indem man bestimmte Mengen v
Kohle anwendet; 2.) wenn man eine Zeit lang im Wasser
Gemenge von vier Theilen Molybdänsäure und drei Thei
Molybdänoxyd zusammenreibt; 3.) wenn man einen Str
Wasserstoff über rothglühende Molybdänsäure leitet. D
Produkt ist schön blau.

Die Molybdänsäure geht leicht in molybdänige Sä
über und umgekehrt diese in jene. Gießt man in eine Au
sung irgend eines molybdänsauren Salzes einen Körper, d
eine starke Anziehung zum Sauerstoff besitzt, so entsteht ei
blaue Färbung und die Molybdänsäure wird in molybdäni
Säure verwandelt. Am besten gelingt dieß, wenn man d
molybdänsaure Salz mit Zinnchlorür oder mit einer Zi
platte und Salzsäure in Berührung bringt. Der erhalte
Niederschlag ist dann wahrscheinlich molybdänsaures Zinnox
gemengt mit molybdänsaurem Molybdänoxyd. *)

Molybdänsäure. (Acide molybdique.)

1979. Ist sie auf nassem Wege bereitet, so erschei
sie weiß und wird in der Hitze gelb. Auf trocknem We
erhält man sie in gelblichen Schuppen; sie ist schmelzbar u
krystallisirt beim Erkalten. In verschlossenen Gefäßen sul
mirt sie schwierig, dagegen verwandelt sie sich in offnen G

stark anziehen, wie Eisen, Zink und Zinn färben sie blau, indem sie dieselbe unter Mitwirkung von Säuren in molybdänige Säure umwandeln. Auf gleiche Weise wirken das schwefelsaure Eisenoxydul und das Zinnchlorür. Auch die konzentrirte Schwefelsäure und Salzsäure und färben sie in der Hitze blau. Auf gleiche Weise wirkt der Wasserstoff. Der Schwefelwasserstoff färbt sie anfangs auch blau, dann aber bildet sich ein Niederschlag von Schwefel. Diese Säure enthält

1 At. Molybdän . .	596,8 .	66,6
3 At. Sauerstoff . .	300,0 .	33,4
	896,7	100,0

1980. Man bereitet die Molybdänsäure aus dem natürlichen Schwefelmolybdän, indem man es pulverisirt und an der Luft bis zur beginnenden Rothglut röstet, bis endlich bei dieser Temperatur sich keine schweflichte Säure weiter verflüchtigt und bis das schwarzgraue Pulver gelblich weiß geworden. Um diese Röstung zu beschleunigen, kann man gegen das Ende von Zeit zu Zeit etwas Quecksilberoxyd in den Tiegel werfen; man glüht dann diesen dunkelroth, um die Schwefelsäure zu verflüchtigen, die sich hätte bilden können; dieses Glühen darf aber nicht zu lange fortgesetzt werden, weil die Molybdänsäure flüchtig ist. Um die Verflüchtigung der Schwefelsäure zu beschleunigen, giebt man etwas kohlensaures Ammoniak in den Tiegel. Behielte die Säure eine blaue Färbung, so müßte man sie aufs Neue mit etwas Quecksilberoxyd erhitzen, wodurch sie dann vollkommen weiß wird. Ist das angewandte Schwefelmolybdän rein gewesen, so erhält man auch reine Molybdänsäure; gewöhnlich aber ist jenes mit Bergart gemengt. In diesem Falle behandelt man den Rückstand mit wäßrigem Ammoniak, welches die Säure aufnimmt. Das erzeugte Salz kann nachher durch gelindes Erhitzen im offnen Tiegel zersetzt werden.

Die Molybdänsäure kann auch dargestellt werden, indem man das geröstete Schwefelmolybdän mit kochender Salpetersäure behandelt, bis die Masse ganz weiß erscheint. Man hat dann in der Auflösung: Salpetersäure, Schwefelsäure und Molybdänsäure. Der Rückstand, welcher fast ganz aus

Molybdänsäure besteht, wird mit etwas Wasser ausgesüßt, welches man zur Auflösung giebt; die Molybdänsäure wird nun von der Bergart auf die oben beschriebene Weise getrennt. Die saure Flüssigkeit liefert durch Abdampfen noch einen zweiten Antheil Molybdänsäure.

Chlormolybdän. (Chlorures de molybdène.)

1981. Es giebt drei Verbindungen des Molybdäns mit Chlor, welche den drei Oxydationsstufen dieses Metalls entsprechen. Das Einfach-Chlormolybdän ist dunkelblau, leicht auflöslich und wird durch Zusammenbringen von Salzsäure und Oxydulhydrat erhalten. Das wasserfreie Doppel-Chlormolybdän entsteht, wenn man trocknes Chlor über erhitztes Molybdänmetall leitet. Es erglüht anfangs, dann bilden sich dunkelrothe Dämpfe, welche sich in schwarzen metallisch glänzenden, jodähnlichen Krystallen verdichten. An der Luft zerfließt dieses Chlormolybdän und wird blau, grün, roth und endlich gelb. Im Wasser löst es sich auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

In einem mit Luft erfüllten Gefäße absorbirt es Sauerstoff und überzieht sich mit weißem Dreifach-Chlormolybdän. Löst man dieses im Wasser auf, so verwandelt es sich in Molybdänsäure und Salzsäure.

Das Doppelt-Chlormolybdän verbindet sich mit Salmiak, aber nicht mit Chlorkalium und Chlornatrium.

th färben. Fluorkalium, Fluornatrium und fluorwasserstoffsaures Ammoniak u. a. m., bilden damit Doppelfluorverbindungen.

Dreifach-Fluormolybdän. (Trifluorure de molybdène.)

1984. Es bildet sich, wenn man Fluorwasserstoffsäure auf Molybdänsäure einwirken läßt. Die erhaltene Auflösung schmeckt sauer und widrig metallisch. Durch Abdampfen liefert sie eine gelbe, syrupartige Masse, welche nicht krystallisirbar ist.

Doppelt-Schwefelmolybdän. (Bi-Sulfure de molybdène.)

1985. Es ist bleigrau, fast immer unkrystallisirt, hat aber ein blättriges Gefüge und ist dem Graphit sehr ähnlich. Vor dem Löthrohr entwickelt es schweflichte Säure und hinterläßt auf der Kohle einen weißen Rückstand, der Molybdänsäure ist. Mit Soda erhält man ein rothes Korn von Doppelsulphurid.

Die Salpetersäure verwandelt es in Schwefelsäure und Molybdänsäure, das Königswasser aber in Chlormolybdän und Schwefelsäure. Es besteht aus 1 At. Molybdän und 2 At. Schwefel und enthält in 100 Thl. 60 M. und 40 S. Man findet es in der Natur als Molybdän oder Molybdänglanz. Scheele stellte es auch künstlich dar, indem er Molybdänsäure mit Schwefel erhitzte.

Dreifach-Schwefelmolybdän. (Trisulfure de molybdène.)

1986. Es entspricht der Molybdänsäure, indem es 3 At. Schwefel enthält. Es löst sich in den einfachen Schwefelalkalimetallen auf, ist schwärzlich braun und zersetzt sich in der Hitze in Doppelt-Schwefelmolybdän und Schwefel. Um es zu bereiten, leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff über molybdänsaures Kali. Es bildet sich ein Doppeltsulphurid von Molybdän und Kalium, aus welchem man durch einen Säurezusatz dieses Schwefelmolybdän fällen kann.

Man digerirt es eine Zeit lang mit überschüssiger Säure, filtrirt und süßt es wohl aus.

Es verbindet sich leicht mit den einfachen Schwefelalkalimetallen, indem es sich gegen diese wie eine Säure verhält und damit auflösliche, rothe, krystallisirbare Verbindungen bildet.

Molybdänsalze.

1987. Oxydulsalze. Sie sind schwarz oder purpurroth und schmecken zusammenziehend nicht metallisch. Sie verändern sich nicht so leicht als die Oxydsalze.

Kali und Natron oder deren kohlensaure Salze fällen daraus das Oxydul als Hydrat, welches sich im Überschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöst. Dagegen ist der Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak auflöslich.

Das schwefelsaure Molybdänoxydul ist schwarz und nicht krystallisirbar. Das salpetersaure Salz ist schwärzlich purpurroth und verwandelt sich leicht in Molybdänsäure.

Das borsaure, essigsaure, bernsteinsaure, oxalsaure und weinsteinsaure Molybdänoxydul ist unauflöslich. Dagegen ist das Doppelsalz von oxalsaurem Kali und Molybdänoxydul auflöslich. Durch Cyaneisenkalium werden die Molybdänoxydulsalze gefällt, allein der Niederschlag ist in Ammoniak auflöslich, sowie auch in einem Überschusse des Fällungsmittels selbst.

Das borsaure Salz ist rostfarbig, im Wasser unauflös-
ich, löst sich aber in der Borsäure auf. Das phosphorsaure
st flockig, hellroth, etwas auflöslich im Wasser und leichtlös-
ich in einem Säureüberschuß.

Das arsenicksaure Salz ist im Wasser wenig löslich,
nicht auflöslich in einem Überschusse der Säure; die Auf-
ösung wird leicht blau beim Abdampfen. In Ammoniak löst
s sich auf und liefert eine sehr beständige, rothe Flüssigkeit.

Das neutrale und saure chromsaure Salz ist gelb und
auflöslich. Durch Ammoniak wird aus den Auflösungen bei-
er ein flockiges basisch chromsaures Salz gefällt.

Das wolframsaure Molybdän ist löslich und färbt das
Wasser dunkel purpurroth; durch eine konzentrirte Salmiak-
uflösung wird es daraus niedergeschlagen. Mit Alkohol
von 0,80 spez. Gew. kann es ausgesüßt werden, weil es
avon nicht aufgelöst wird. Das Ammoniak fallet nach eini-
er Zeit ein weißes Pulver, welches wolframsaures Molyb-
änoxyd-Ammoniak ist. Das wolframsaure Molybdänoxyd
erwandelt sich an der Luft allmahlig in Wolframsäure und
Molybdänsäure.

Das oxalsaure und weinsteinsaure Molybdänoxyd ist
auflöslich; dagegen lösen sich das essigsaure und bernsteinsaure
Oxyd nur in einem Überschuß ihrer Säure auf.

Molybdänsaure Salze. (Molybdates).

1989. In den neutralen molybdänsauren Salzen ent-
ält die Säure dreimal so viel Sauerstoff als die Basis. Die
auren Salze enthalten gewöhnlich noch einmal so viel Säure
ls die neutralen.

Der Wasserstoff reduzirt wahrscheinlich alle molybdän-
auren Salze der vier letzten Abtheilungen. Auf das neu-
rale molybdänsaure Kali und Natron wirkt er nicht, redu-
rt aber den Säureüberschuß der sauren Salze.

Der Schwefel zersetzt sowohl die Saure als die Basis
er molybdänsauren Salze, bildet schweflichte Säure und
wei Sulphuride, welche sich oft mit einander verbinden.

Der Schwefelwasserstoff wirkt ebenso auf molybdänsaure
lkalien. Diese sind farblos und im Wasser löslich. Die

übrigen molybdänsauren Salze sind im Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in starken Säuren auf. Der Schwefelwasserstoff und die schwefelwasserstoffsauren Salze trüben diese Auflösungen nicht; giebt man aber eine Säure hinzu, so entsteht ein kastanienbrauner Niederschlag. Unter gleichen Umständen erzeugt man darin durch Cyaneisenkalium einen röthlich braunen Niederschlag. Durch Säure werden die molybdänsauren Salze gewöhnlich weiß gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Überschuß der Säure wieder auf, ausgenommen, wenn man Salpetersäure angewendet hat.

Fast alle Metalle der dritten und vierten Abtheilung können unter Mitwirkung von Säuren die Säure der molybdänsauren Salze in molybdänige Säure reduziren. Die sehr leicht oxydirbaren reduziren sie sogar in Molybdänoxyd; endlich verwandelt das Zink und wahrscheinlich alle Metalle, welche das Wasser unter Einfluß der Säuren zersetzen, diese Säure in Oxydul. Diese Salze sind bis jetzt noch wenig untersucht. Die unauflöslichen stellt man durch doppelte Wahlverwandtschaft dar; die molybdänsauren Alkalien aber durch direkte Vereinigung der Bestandtheile.

1990. Das molybdänsaure Natron und Kali sind im warmen Wasser auflöslicher als im kalten. Sie krystallisiren leicht und schmelzen im Feuer, ohne jedoch zersetzt zu werden.

Analyse molybdänhaltiger Körper.

1991. Das Molybdän wird entweder als Molybdänsäure, als molybdänsaurer Baryt oder Blei und als Schwefelmolybdän quantitativ bestimmt. Fällt man die Molybdänsäure durch ein Barytsalz, so muß die Auflösung etwas Ammoniak enthalten. Scharf läßt es sich nicht bestimmen, weil sowohl das molybdänsaure Baryt- als Bleisalz etwas auflöslich ist. Man kann auch die Flüssigkeit sauer machen und durch ein schwefelwasserstoffsaures Salz fällen.

Das Molybdän findet sich in zwei ziemlich seltenen Mineralien, dem Schwefelmolybdän und molybdänsauren Blei und zwar stets nur im Urgebirge.

Bei der Analyse des Schwefelmolybdäns befolgt man die von Bucholz angegebene Methode: man schafft zuerst das Eisen durch Salzsäure weg, behandelt dann das Sulphurid durch Salpetersäure oder Königswasser, wodurch ein Gemenge von Schwefelsäure und Molybdänsäure erhalten wird. In die sehr saure Auflösung gießt man nun Chlorbarium und erhalt so schwefelsauren Baryt, aus welchem man den im Mineral enthaltenen Schwefel bestimmen kann. Der nach der Fällung in der Auflösung noch vorhandene Baryt wird durch Schwefelsäure abgeschieden Man raucht nun die Flüssigkeit zur Trockne ab, glüht den Rückstand im verschlossenen Tiegel roth und erhält so reine Molybdänsäure.

Das molybdänsaure Blei wird zuerst mit schwacher Salpetersaure behandelt, welche das häufig damit vorkommende Eisen und den kohlensauren Kalk auflöst. Das gereinigte Salz wird nun pulverisirt und mit Salzsäure digerirt, welche das Blei und die Molybdänsäure auflöst und gewöhnlich einen Kieselrückstand hinterläßt. In die filtrirte und mit Wasser verdunnte Auflösung giebt man schwefelwasserstoffsaures Ammoniak im Überschusse. Es fällt Schwefelblei nieder und Schwefelmolybdan bleibt aufgelöst. Man filtrirt nun und kocht die durchgelaufene Flüssigkeit mit überschüssiger Salpetersaure; man raucht dann zur Trockne ab und glüht den Rückstand roth, der nunmehr Molybdänsaure ist.

Capitel XI.

Tantal oder Columbium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

1992. Dieses Metall wurde im Jahre 1801 von Hatchett in einem amerikanischen und fast zugleich auch von Eckeberg in einem schwedischen Mineral entdeckt. Man erhält es als schwammige, wenig glänzende Masse, die jedoch durch Reiben ziemlich stark glänzend wird. Dieses seltene und noch nicht genau gekannte Mineral steht dem Zinn und Titan sehr nahe. Es bildet wie diese eine schwache Säure.

Es giebt mehrere tantalhaltige Mineralien, die aber sehr selten sind. Die bekanntesten sind der in Schweden vorkommende Yttro-Tantalit und der Tantalit, welcher sich in Finnland, in Finbo bei Falun, in Bodenmais (Baiern) und in Haddam und New-London (Nordamerika) findet.

1993. Das Tantal wird nach Berzelius aus der Tantalsäure dargestellt, indem man das Fluortantalkalium durch Kalium zersetzt. Dieses Doppelfluorid bereitet man, indem man zuvor Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst. Man sättigt diese Verbindung in der Wärme durch Kali, und erhält dann beim Erkalten aus der Auflösung das Doppelfluorid in krystallinischen Schuppen. Man trocknet diese Krystalle und glüht sie bis sie fließen.

Wird die geschmolzene Masse mit Kalium behandelt, so zersetzt sie sich unter Erglühen und liefert Fluorkalium und Tantal. Bringt man nun den Rückstand in Wasser, so entbindet sich etwas Wasserstoffgas und es setzt sich ein schwarzes Pulver daraus ab, welches Tantal ist. Getrocknet nimmt es unter dem Polirstahl Metallglanz an und erscheint dann eisengrau. Die Elektrizität leitet es schlecht.

An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; in der Rothglühhitze aber brennt es gleich der

Kohle mit Flamme und es erzeugt sich dann reine Tantalsäure. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen, und selbst das Königswasser reagirt nur schwierig darauf. In Fluorwasserstoffsäure ist es unter Wasserstoffentwicklung auflöslich. Vom Chlor und Schwefel wird es angegriffen. Die Alkalien und der Salpeter wirken auf trocknem Wege sehr kräftig darauf ein. Der letztere verpufft damit.

1994. Das Tantal kann mit Eisen und Wolfram legirt werden, und giebt mit dem Ersteren eine dem Roheisen ähnliche Verbindung. Glüht man tantalhaltige Mineralien mit Eisen oder Mangan im kohlengefütterten Tiegel, so bilden sich Legirungen, welche, durch Säuren behandelt, Mangan oder Eisensalze, Wasserstoffgas und als Rückstand ein schwarzes Pulver liefern, welches ein Gemenge von Tantal und Kohle ist.

Chlortantal. (Chlorure de tantale).

1995. Erhitzt man Tantal in Chlorgas, so verbrennt das Metall lebhaft und es bildet sich ein flüchtiges Chlorid, das sich als gelblich weißes Pulver verdichtet.

Schwefeltantal. (Sulfure de tantale.)

1996. Es entspricht der Tantalsäure. Man erhält es durch Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Tantalsäure. Es ist grau, blätterig und glänzend wie Graphit oder Talk. Die Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht, das Königswasser aber leicht darauf ein. Die Flußsäure für sich wirkt nicht auf dasselbe, dagegen greift sie es mit Salpetersäure gemengt, leicht an. Durch Rösten an der Luft verwandelt es sich in schweflichte Säure und Tantalsäure.

Tantalsäure. (Acide tantalique.)

1997. Diese Säure ist farblos, unlöslich in allen Säuren, ausgenommen in der Flußsäure. Auf Pflanzenfarben reagirt sie nicht. Sie verbindet sich mit den Alkalien und alkalischen Erden. Auf trocknem Wege wird sie von der Kohle reduzirt, allein nur in Oxyd. Der Schwefel reduzirt sie

nicht, das Eisen aber entzieht ihr den Sauerstoff gänzlich und bildet dann eine Legirung mit dem Tantal.

Das Tantalsäurehydrat ist weiß, flockig und leicht. Es röthet die blauen Pflanzenfarben und löst sich in geringer Menge in Salzsäure auf. Auf nassem Wege verbindet es sich mit den Alkalien und dem Ammoniak. Auch in kochendem Sauerkleesalz löst es sich auf. Es enthält 10 Proz. Wasser, welches in der Hitze fortgeht.

Gleich der Kieselerde färbt es die Flußmittel nicht. Durch kohlensaures Natron unterscheidet man beide. Die Kieselerde löst sich leicht darin auf, während sich die Tantalsäure damit verbindet, ohne davon aufgelöst zu werden. Mit Borax bildet sie ein farbloses durchscheinendes Glas, welches im Feuer leicht wieder trüb wird. Mit Phosphorsalz giebt es gleichfalls ein farbloses Glas.

Die Tantalsäure besteht aus 2 At. Tantal = 2305,75 und 5 At. Sauerstoff = 500 oder enthält in 100 Thl. 88,49 T. und 11,51 S.

1998. Will man aus den seltenen tantalhaltigen Mineralien die Tantalsäure darstellen, so pulverisirt man dieselben und schmelzt sie mit der 5—6fachen Menge kohlensauren Natrons. Die geschmolzene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt und dadurch das tantalsaure Natron nebst etwas mangansaurem Natron aufgelöst. Man läßt die Auflösung an der Luft stehen, wodurch sich das Mangan allmäh-

mmen und verwandelt sich in schwarzgraues Oxyd, welches At. Tantal und 2 At. Sauerstoff enthält.

Dieses Oxyd findet sich in der Natur mit Eisenoxyd und Manganoxyd verbunden.

Tantalsaure Salze.

2000. Nur das tantalsaure Kali und Natron ist auflöslich und zwar nur in einem Überschusse der Basis. Aus diesen farblosen Auflösungen fällen starke Säuren die Tantalsäure, ohne sich mit ihr zu verbinden. Die meisten Reagenzien trüben, allein angewendet, die aufgelösten tantalsauren Alkalien nicht, giebt man aber eine Säure hinzu, so erhält man durch gelbes Cyaneisenkalium einen grünen und mit Galläpfelaufguß einen schmutzig gelben Niederschlag.

Die tantalsauren Alkalien werden auf trocknem Wege, die übrigen Salze aber durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt. Auch die unlöslichen tantalsauren Salze werden durch die Säuren zersetzt, und es bleibt Tantalsäure zurück.

Tantalsaures Kali krystallisirt in Borsäure-ähnlichen Schuppen, wenn man die Auflösung konzentrirt und langsam erkalten läßt. Das tantalsaure Ammoniak ist unauflöslich, weiß und pulverig. Es zersetzt die Erdsalze und die der vier letzten Abtheilungen, wenn man sie damit digerirt. Man bereitet es, wenn man Ammoniak auf hydratische Tantalsäure gießt.

Yttrotantalit.

2001. Dieses Mineral enthält verschiedene, mit einander nur gemengte oder auch chemisch verbundene Mineralien. Es findet sich in Ytterby bei Stockholm mit Gadolinit. Man unterscheidet drei Varietäten: 1.) die schwarze oder tantalsauren Kalk und Yttererde mit Wolfram gemengt; 2.) die braune, welche aus tantalsaurem Kalk und Yttererde besteht, und 3.) die gelbe Abänderung, welche tantalsaures Uran und Yttererde ist; sie enthalten im Durchschnitt 52—60 Proz. Tantalsäure.

Tantalit.

2002. Er kommt in unregelmäßigen Krystallen vor von blaulich grauer oder schwarzer Farbe, ist sehr hart und

trotz seines bedeutenden Eisengehaltes nicht magnetisch. Der Baierische enthält 75 und der von Kimito 83 Proz. Tantalsäure.

Analyse tantalhaltiger Körper.

2003. Das Tantal wird als Säure quantitativ bestimmt. Man benützt hierbei seine Unlöslichkeit in Säuren und seine Auflöslichkeit in Alkalien, wodurch man Auflösungen darstellt, welche durch Säuren zersetzt werden.

Die Analyse der tantalhaltigen Mineralien ist nicht schwierig, wenn sie nur Eisen, Yttererde und Kalk enthalten; durch die Gegenwart von Uran, Wolfram und Zinn wird sie etwas verwickelt. Zuerst glüht man das Mineral entweder mit kohlensauren oder mit ätzenden fixen Alkalien im Platin- oder Silber-Tiegel. Für die Behandlung mit Ätzalkalien eignen sich die letztern stets besser. Die geglühte Masse wird hierauf in Wasser aufgelöst, welches die gesäuerten Metalle aufnimmt und die nur einfach oxydirten dagegen zurückläßt. Aus der Auflösung wird dann durch eine Säure die Tantalsäure größtentheils gefällt.

Das Zinn wird vom Tantal durch mehrtägige Digestion mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak geschieden; das Zinn wird dadurch geschwefelt und löst sich auf. Auf gleiche Weise wird das Wolfram geschieden. Durch's Löthrohr erkennt man ob Zinn oder Wolfram im Rückstand ist;

Capitel XII.

Titan. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2004. Die Titansäure wurde von Klaproth im Jahre 1795 entdeckt. Früher schon im Jahre 1791 wurde durch Gregor die Existenz dieses Metalls angedeutet und von ihm Menakan genannt. Man bezweifelte lange die Reduktionsfähigkeit der Titansäure und kannte das metallische Titan nur sehr wenig, bis endlich Wollaston dasselbe ganz unvermuthet in englischen Eisenhohöfen zwischen Schlacken in kleinen Würfeln fand. *) Diese Krystalle sind sehr glänzend und ihre Farbe steht zwischen Kupferroth und Messinggelb. Sie ritzen den Quarz und leiten die Elektrizität; ihr spezif. Gew. ist 5,3.

In der Hitze verändert sich das Titan nur schwierig; wirkt die äußere Spitze der Löthrohrflamme darauf ein, so verwandelt es sich in Titansäure. Vom Königswasser wird es kaum angegriffen, und Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wirken gar nicht darauf ein.

Auf trocknem Wege oxydiren der Borax und das kohlensaure Natron dieses Metall nur äußerst schwierig. Der Salpeter wirkt dagegen kräftiger darauf ein, am besten aber ein Gemenge dieser drei Substanzen. Man erhält dann titansaure Alkalien.

Das Titanmetall wird am leichtesten dargestellt, wenn man das Fluortitan-Kalium durch Kaliummetall zersetzt. H. Rose erhielt es neuerdings, indem er in der Glühhitze über Chlortitan Ammoniakgas leitete. Es bildet sich dabei

*) Auch in Deutschland hat man in den Hohofenschlacken, z. B. von der Königshütte in Oberschlesien, Titankrystalle gefunden.

Stickstoff, Salmiak und Titan, welches sich in kupferfarbigen Schichten ablagert. Laugier hatte schon früher das Titan kupferroth erhalten, indem er Titansäure durch Kohle im starken Essenfeuer reduzirte.

Durch letztere Methode erhält man das Titan nur schwierig rein, denn es bleibt immer mit Kohle, Titanoxyd und wahrscheinlich auch mit Kohlentitan gemengt.

Titanoxyd. (Protoxide de titane.)

2005. Die Existenz eines Titanoxydes kann kaum mehr bezweifelt werden, denn die blaue Färbung titanhaltiger Flüsse durch die reduzirende Löthrohrflamme und die Eigenschaften der durch Reduktion der Titansäure mittelst Kohle erhaltenen Masse beweisen sein Daseyn.

Das Oxyd ist schwarz glänzend und als Pulver schimmert es bläulich. In der Hitze ist es unschmelzbar und verwandelt sich durch Rösten nach und nach in Titansäure. Die Salzsäure löst wenig davon auf und wird dadurch blau. Konzentrirte, kochende Schwefelsäure nimmt viel davon auf. Die saure Auflösung ist weinroth, die mit Oxyd gesättigte aber dunkelblau. Nur durch Zufügung von Ammoniak läßt sich die saure Auflösung neutralisiren; es bildet sich dann ohne Zweifel dabei ein Doppelsalz. Durch Salpetersäure und Königswasser wird das Oxyd in Titansäure verwandelt;

Oxyd läßt sich leicht durch Umwandlung in Titansäure quantitativ bestimmen.

Hr. Rose fand, daß das Titanoxydhydrat das Wasser selbst in der Kälte zersetzen kann. Er erhielt dasselbe, indem er titansaures Kali in Salzsäure auflöste und dann durch Zink zersetzte. Die Flüssigkeit wird blau und trübt sich zulezt, indem sich endlich ein blauer Niederschlag bildet, den man schneller hervorrufen kann, wenn Kali oder Ammoniak zugegeben wird. Der Niederschlag färbt sich zulezt weiß, indem sich Wasserstoff entbindet, welcher von der Zersetzung des Wassers herrührt.

2006. Anatas. Es ist ein gelbes, braunes oder zuweilen auch blaues Mineral, welches in Quadratoctaedern krystallisirt. Man findet es im Thal von Dysons in Granit eingesprengt. Es scheint ganz reines Titanoxyd zu seyn.

Titansäure. (Acide titanique.)

2007. Es giebt eine zweite Oxydationsstufe des Titans, welche die Rolle einer Säure spielt. Im reinen Zustand ist es weiß, erhitzt wird es gelb, bleicht aber wieder beim Erkalten. Sie ist unschmelzbar. Schon durch ein Minimum von Eisen wird sie schmutzig weiß gefärbt. Das spez. Gew. ist = 4,2. Sie ist unauflöslich und geschmacklos; das Lakmuspapier röthet sie nur als Hydrat, nicht aber im wasserfreien Zustand. Erhitzt man diese Säure mit Kalium in einer Glasröhre, so wird sie in Oxyd umgewandelt; durch Cämentation geschieht dasselbe. Mengt man sie mit Kohle und glüht sie im starken Essenfeuer, so findet eine theilweise Reduktion statt. Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Zink verändern dieselbe nicht. Läßt man Schwefelkohlenstoffdämpfe über rothglühende Titansäure streichen, so verwandelt sie sich in Schwefeltitan.

Die als Hydrat im Wasser aufgeschlämmte Säure geht sehr leicht durch die Filtra, und zwar um so leichter, je reiner das Wasser ist. Durch Hinzufügen von etwas Salmiak begegnet man diesem Übelstande. Kalte Salzsäure löst sie auf, kochende aber nicht, weil durch die Hitze die Verbindung beider Säuren aufgehoben und die Titansäure gefällt wird.

In konzentrirter Schwefelsäure ist sie nur als Hydrat, aber nicht im geglühten Zustande auflöslich; schon nach dem Trocknen erfordert sie große Säuremengen zur Auflösung. Mit den Basen bildet sie auf trocknem Wege leicht Verbindungen in bestimmten Proportionen; auf dem nassen Wege geht dieß schwieriger. Ziemlich leicht verbindet sich das Hydrat mit den Alkalien.

Dieses Hydrat erhält man durch Zersetzung eines titansauren Salzes mittelst einer starken Säure. Es ist weiß und flockig gleich der Thonerde; beim Trocknen schwindet es sehr, ohne jedoch zu zerreißen. Im Bruche ist es glasig, durchscheinend und dem arabischen Gummi ähnlich.

Die Titansäure steht hinsichtlich der natürlichen Verwandtschaft dem Zinnoxyd sehr nahe. Beide krystallisiren auf gleiche Weise, verbinden sich schwierig mit den Säuren, viel leichter aber mit den Alkalien. Die Titansäure ist sehr schwierig vom Eisen zu reinigen; durch die später näher zu bezeichnenden Methoden ist dieß jedoch möglich. Nach H. Rose enthält diese Säure 61 Titan und 39 Sauerstoff.

2008. Rutil. Es ist das reichhaltigste und am häufigsten vorkommende Titanmineral. Es findet sich sowohl im Urgebirge in Quarz und Granit eingewachsen, als auch im aufgeschwemmten Lande in kurzen, abgeschliffenen stänglichen Krystallen. In Masse ist es braunroth, als Pulver bräunlichgelb. Nach Rose enthält der Rutil von Kimpend 94,47

kohlensaurem Kali fortzuschaffen. Es bleibt nun ein weißer aus saurem titansaurem Kali bestehender Rückstand. Dieser wird mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak digerirt, wodurch sich das Eisenoxyd in Schwefeleisen umwandelt. Enthält die Masse zugleich Zinn, so wird auch dieses in Schwefelzinn umgewandelt und löst sich auf. Man wäscht dieselbe nun wiederholt und erhält so als Rückstand ein Gemenge von saurem titansaurem Kali und Schwefeleisen. Wird dieses mit Salzsäure digerirt, so löst sich Letzteres nebst sehr wenig Titansäure auf. Die rückständige Säure wird nun mit konzentrirter Salzsäure bei gelinder Wärme ganz aufgelöst. In diese Auflösung läßt man Schwefelwasserstoff streichen, um die noch vorhandenen Spuren von Eisen in Oxydul zu verwandeln. Das absorbirte Schwefelwasserstoffgas wird sodann durch Kochen ausgetrieben und die Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt, welches die Titansäure zuerst fällt. Den zulezt sich absetzenden Niederschlag sondert man vom ersten, weil er schon eisenhaltig wird. Es wäre übrigens einfacher, die Titansäure durch Zersetzung des Chlortitans mittelst Wasser darzustellen, wenn nur dieses Chlorid nicht gewöhnlich mit Chlorsilicium verunreinigt wäre, so daß hierdurch die Titansäure immer kieselerdehaltig wird.

Chlortitan. (Chlorure de titane.)

2010. Man erhält dieses Chlorür, wenn man trocknes Chlorgas in eine rothglühende Porzellanröhre leitet, in welcher sich fein pulverisirter Rutil befindet, der vorher mit gleichem Gewichte ausgeglühter Kohle gemengt worden. Man verbindet die Röhre mit einem Vorstoß und einer Vorlage, die man mit Eis umgiebt. Es bildet sich Eisenchlorid, welches im Vorstoß sich verdichtet und Chlortitan, das in die Vorlage geht und sich daselbst ebenfalls kondensirt; zugleich entbindet sich viel Kohlenoxydgas.

Das erhaltene Chlortitan enthält gewöhnlich Chlorüberschuß und etwas Eisenchlorid. Man scheidet beide, indem man das Gemenge in einer kleinen Retorte mit trocknem Quecksilber destillirt. Das Chlortitan läßt sich auch direkte

darstellen, wenn man trocknes Chlor mit Titanmetall zusammenbringt.

Enthält dieses Chlorid einen Chlorüberschuß, so ist es gelb; ganz rein aber ist es völlig farblos. Es raucht stark und kocht bei 135°. Im Wasser sinkt es unter; sein Dampf wiegt 6,836. Man kann es über Kalium destilliren. Nach H. Rose enthält es 25,5 Titan und 74,5 Chlor.

An der Luft zieht das Chlortitan allmählig Feuchtigkeit an und bildet dann eine durchsichtige Flüssigkeit. Gießt man es schnell in's Wasser, so entbindet sich eine beträchtliche Menge Wärme, und die Flüssigkeit wird milchig, indem sich viel Titansäure absezt.

Fluortitan. (Fluorure de titane.)

2011. Gießt man Flußsäure entweder auf Titansäurehydrat oder auf geglühte Titansäure, so findet Erwärmung statt und diese wird aufgelöst, indem sich fluorwasserstoffsaures Fluortitan bildet. Durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man Krystalle. Diese Verbindung ist saurer Natur und kann mit den Fluoralkalimetallen Doppelverbindungen bilden.

Schwefeltitan. (Sulfure de titane.)

2012. H. Rose bereitet es, indem er Titansäure in einer Porzellanröhre rothglüht und Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber leitet.

Säuren, da die Titansäure, selbst wenn sie in großem Überschuß vorhanden ist, nie andere Säuren vollkommen zu sättigen vermag. Diese Verbindungen sind farblos oder gelblich. Sie schimmern fast immer, oder trüben sich wenigstens bei 60°. In der Siedhitze zersetzen sich die meisten und die Titansäure scheidet sich dann ab.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien fällen die Auflösungen dieser Salze weiß; das gelbe Cyaneisenkalium dagegen braunroth. Gallusaufguß giebt damit einen blutrothen Niederschlag. Das Zinn färbt dieselben blau oder violett. Diese Reaktion stellt sich besonders schnell ein, wenn man einige Tropfen Salzsäure hinzugiebt. Zink wirkt auf gleiche Weise, und läßt man die Auflösung ruhig damit stehen, so bildet sich ein blauer Niederschlag. Man weiß noch nicht ob dieser ein Titanoxydhydrat oder eine Verbindung dieses Hydrats mit dem fällenden Metall ist.

Auflösungen von titansaurem Kali in Salzsäure werden durch Schwefelsäure, Arsenitsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsteinsäure weiß gefällt. Diese Niederschläge aber lösen sich in einem Überschuß der fällenden Säure sowohl, wie auch in Salzsäure wieder auf.

Die Salpetersäure, Essigsäure und Bernsteinsäure fällen dagegen diese Auflösung in keinem Falle.

2014. Der durch Schwefelsäure erzeugte Niederschlag trocknet schwer, zieht immer Feuchtigkeit aus der Luft an und röthet das Lakmus stark. Beim Rothglühen entbindet sich Schwefelsäure und Wasser daraus.

Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Titansäurehydrat, kann aber durch starkes Glühen wieder von der Titansäure getrennt werden, wobei dann Letztere als fein zertheiltes Pulver zurückbleibt. Gießt man Schwefelsäure in eine Auflösung von salzsaurem Titan, so erhält man einen Niederschlag, der aus 76,7 Titansäure, 7,6 Schwefelsäure und 15,7 Wasser besteht.

Die Verbindungen der Phosphor- und Arsenik-Säure mit Titansäure sind unlöslich im Wasser, lösen sich aber in einem Überschusse der Säure selbst auf. Sie gleichen der gefällten Thonerde und werden beim Trocknen gummiähnlich.

Die Oxalsäure und Weinsteinsäure bilden ähnliche Verbindungen mit der Titansäure.

2015. Noch weiß man nicht ob die Kieselerde sich mit der Titansäure verbindet, oder ob sie nur Gemenge damit bildet; unbestreitbar aber existiren Doppelsilikate. Die kieselsauren Alkalien verbinden sich leicht auf trocknem Wege mit der Titansäure und bilden unlösliche kiesel-titansaure Salze. Das kiesel-titansaure Kali oder Natron stellt man durch Zusammenschmelzen von Kieselerde und Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dar.

Der Sphen ist eine natürlich vorkommende Verbindung dieser Art.

2016. Sphen. Er findet sich im Urgebirge in graulichen, gelben oder braunen Krystallen. Die Kieselerde und Titansäure enthalten gleiche Sauerstoffmengen, während der Kalk als Basis nur den dritten Theil davon aufzuweisen hat. Cordier fand im Sphen:

Titansäure	33	= 13,2	Sauerstoff
Kieselsäure	28	= 14,5	
Kalk	32	= 9,9	
	93		

2017. Titanoxydsalze. Die sauren Titansalze sind roth, enthalten sie aber Oxydüberschuß, so erscheinen sie blau oder schwarz.

Fället man Titanoxydsalze durch kohlensaure Alkalien, so erhält man blaue Niederschläge. Die feuchten Salze die-

ist überschüssiges Kali oder Natron und die untere ist titansaures Alkali. Diese titansauren Alkalien sind als Neutralsalze im Wasser unauflöslich; durch kochendes Wasser werden sie in saure und basische titansaure Salze zersetzt. Die neutralen Salze lösen sich in Salzsäure auf. Die Basis läßt sich nur schwer davon trennen: man muß sie zu dem Ende in Salzsäure auflosen und dann entweder mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak fallen. Man erhält so Titansäure, oder doch wenigstens saures titansaures Ammoniak, welches durch Ausglühen reine Titansaure liefert.

In den neutralen titansauren Salzen enthält die Säure zweimal mehr Sauerstoff als die Basis.

2019. **Titansaures Kali.** (**Titanates de potasse.**) Man erhält das neutrale Salz durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. Titansäure mit 3 Thl. kohlensaurem Kali. Das Neutralsalz bildet die untere Schicht und der Überschuß des kohlensauren Alkali's die obere. Bringt man das titansaure Salz in Wasser, so wird es zersetzt. Die Flüssigkeit geht klar durchs Filter, so lange noch ein Salz im Wasser aufgelost ist; sie wird aber milchig, so bald das Wasser anfangt rein zu werden. Der weiße Niederschlag, der nach der Einwirkung des Wassers als Rückstand bleibt, enthalt Titansäure 82 und Kali 18.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das analysirte einen Überschuß an freier Titansäure enthielt. Bringt man es mit Salzsäure zusammen, so bemächtigt sich diese eines Theils seiner Basis und es wird ein titansaures Salz mit noch größerem Säureüberschuß erzeugt, welches 91,3 Titansaure und 8,7 Kali enthält.

2020. **Titansaures Natron.** (**Titanate de soude.**) Man kennt davon drei Verbindungen, deren Zusammensezung den stochiometrischen Gesetzen mehr entspricht. Das Neutralsalz erhalt man wie das titansaure Kali. Nach **Rose** besteht es aus 58 Titansäure und 42 Natron.

Zersezt man dieses Salz durch Wasser, so erhält man ein vierfach titansaures Natron, bestehend aus Titansäure 75, Natron 15 und Wasser 10.

Ein Salz mit noch größerem Säureüberschuß wird erzeugt, wenn man das vorhererwähnte mit Salzsäure behandelt. Es enthält 96,4 Titansäure und 3,6 Natron. Die Säure enthält in diesem Salze vierzigmal soviel Sauerstoff als die Basis.

2021. **Titansaures Eisen. (Titanate de fer.)** Es kommen in der Natur mehrere hierher zu zählende Verbindungen vor. Die zuerst aufgefundene wurde Menakanit (Eisentitan) genannt, weil sie im Thal Menakan zu Corkwallis vorkommt. Man traf dieses Mineral im Sande des aufgeschwemmten Landes als abgerundete Körner mit Korund, Feldspath und Hornblende. Es ist glänzend schwarz wie Gagat, wiegt 4,4 und enthält nach

	Klaproth.	Lampadius.	Chenevix.
Titansäure . .	45,25	43,5	40
Eisenoxyd . . .	51,00	50,4	49
Manganoxyd .	0,25	0,9	0
Kieselerde . . .	3,50	3,3	11
Thonerde . . .	—	1,4	—
	100,00	99,5	100

Der Iserin ist ein ähnlich zusammengesetztes Mineral. Behufs der Analyse desselben pulverisirt ihn H. Rose und bringt ihn mit konzentrirter Salzsäure zusammen; das Pulver wird dadurch ganz weiß und besteht zulezt nur noch aus reiner Titansäure, während die Auflösung Eisen und Titan

Ist die Titansäure mit Oxyden der zwei ersten Abthei-
igen verbunden, so wählt man ein Verfahren, welches
n bei Zerlegung kieselhaltiger Mineralien ähnlich ist.

Die Scheidung der Titansäure vom Eisenoxyd ist sehr
wierig. Ist der Körper in Salzsäure auflöslich, so behan-
t man ihn damit bei gelinder Wärme. Ist er aber darin
löslich, so wird er zuvörderst mit einem Alkali zusammen-
chmolzen und dann das Schmelzprodukt in Salzsäure auf-
löst. Man hat dann in beiden Fällen ein Gemenge von
lortitan und Chloreisen, welches man durch Ammoniak
let. Der Niederschlag, der aus Titansäure und Eisenoxyd
teht, wird mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak dige-
t: die Titansäure reagirt darauf nicht, während das Eisen-
yd in Schwefeleisen verwandelt wird. Die Masse wird
rauf mit Wasser wohl ausgesüßt und mit kochender Salz-
ıre behandelt, welche das Schwefeleisen auflöst und die
ıansäure zurückläßt, die man auf ein Filter bringt und
swäscht.

Rose, der dieses Verfahren anwandte, änderte es so
, daß er äußerst genaue Resultate dadurch erhielt. In
Auflösung beider Chloride gießt er soviel Weinsteinsäure,
; sie nicht mehr durch Ammoniak gefällt wird; hierauf
t er einen Überschuß von Ammoniak hinzu und fället
in das Eisen durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak.
trirt man den Niederschlag, dampft die Flüssigkeit zur
ckne ab und glüht den Rückstand, so erhält man Titan-
ıre, welche mit etwas Asche von der Weinsteinsäure ge-
ıgt seyn kann. Das Schwefeleisen wird in Eisenoxyd
wandelt und so quantitativ bestimmt. *)

---

*) Auf trocknem Wege läßt sich die Titansäure vom Eisenoxyd nach Berthier vollständig trennen, wenn das titanhaltige Eisenerz mit einer angemessenen Menge Erdenglas geschmolzen wird. Berthier schmolz nämlich ein titanhaltiges Eisenerz, bestehend aus 56.2 Eisenoxyd-Oxydul, 41 Titansäure und 2.5 Kieselerde im Kohlentiegel zuerst nur mit 13 Proz. Kalk und erhielt ein titanhaltiges Eisenkorn von 45 Proz. Gewicht. Dasselbe Erz wurde dann mit 200 Proz. eines Kiesel- Thon- und Kalk-haltigen Glases beschickt und geschmolzen, wobei ein gut geflossener Metallkönig von 37 Proz. ohne Spuren von Titan erhalten wurde. Der ganze Titangehalt des Erzes ging also in die Schlacken. A. u. E.

Soll die Titansäure von der Kieselerde getrennt werden, so schmelzt man das Mineral mit Alkalien im Tiegel, löst dann die geschmolzene Masse in Salzsäure auf und dampft zur Trockne ab. Wird der Rückstand hierauf wieder mit Wasser behandelt, so bleiben die Titansäure und Kieselerde unaufgelöst. Durch konzentrirte Salzsäure kann die Titansäure bei gelinder Wärme aufgelöst und folglich von der Kieselerde geschieden werden.

Zinn und Titan lassen sich, wenn beide aufgelöst sind, dadurch von einander scheiden, daß man beide durch einen Ammoniaküberschuß fället und nachher den Niederschlag mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak behandelt, welches auf die Titansäure nicht reagirt, dagegen das Zinnoxyd im Schwefelzinn verwandelt und auflöst.

Capitel XIII.

Tellur. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2023. Mit dem Namen Weißgold oder Weißerz (aurum problematicum) bezeichneten die Chemiker und Mineralogen eine Verbindung von Gold und Tellur, welche in Siebenbürgen vorkommt. Die wahre Natur dieses Minerals war lange unbekannt, wie dieß schon der Name beweißt, bis endlich im Jahr 1782 Müller von Reichenstein das Tellur als ein neues Metall darin entdeckte. Dieses Metall hatte bisher einen so hohen Preis, daß man noch nicht im Stande war, viele Versuche damit anzustellen, um seine Eigenschaften genauer kennen zu lernen, weshalb auch seine Natur noch nicht so genau erforscht ist als es zu wünschen wäre.

Lange Zeit fand man es ausschließlich nur in Siebenbürgen, neuerdings aber wurde es auch im Ural entdeckt, was zu der Hoffnung berechtigt, daß es bald wohlfeiler werden wird.

Das Tellur ist bläulich weiß, und steht seiner Farbe nach zwischen Zink und Blei. Es ist blätterig und auf der Oberfläche sternförmig krystallinisch wie das Antimon, stark gänzend, spröde und wiegt 6,11 bis 6,13.

Dieses Metall schmelzt bei einer etwas höhern Temperatur als das Blei und verflüchtigt sich fast so leicht, wie das Cadmium.

Vor dem Löthrohre brennt es mit blauer Flamme deren Ränder grün sind, und verflüchtigt sich als weißer Rauch, der einen Rettiggeruch verbreitet. Es scheint, daß dieser Geruch wenigstens theilweise von der Gegenwart einer Spur von Selen herrühre, welches gewöhnlich die Tellurerze be-

gleitet, denn Magnus fand, daß ganz reines Tellur nur einen sauren Geruch hat.

Die Stelle, welche das Tellur in der natürlichen Ordnung der Grundstoffe einnimmt, ist noch nicht genau bestimmt. Es steht zwar den Metallen hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften und der Natur seines Oxydes, welches eine salzfähige Basis ist, sehr nahe, allein es leitet unter allen Metallen die Elektrizität am schlechtesten und nähert sich sonach den nicht metallischen Körpern. Diesen steht es besonders sehr nahe vermöge der merkwürdigen Eigenschaft, eine gasförmige und saure Verbindung mit Wasserstoff (wie der Schwefel und das Selen) zu bilden, und weil es ferner gegen andere Metalle sich sehr negativ verhält und Tellurmetalle bildet, die den Sulphuriden vollkommen ähnlich sind. Es würde demnach eben so richtig und vielleicht noch geeigneter seyn, das Tellur, statt es zu den Metallen zu stellen, dem Schwefel anzureihen, *) indem es diesem Grundstoffe eben so ähnlich ist, wie das Arsenik dem Phosphor und Stickstoff.

2024. Das seltenste Tellurerz ist das von Klaproth analysirte Weißgolderz oder gediegene Tellur, welches am wenigstens fremde Metalle enthält. Seine Farbe hält das Mittel zwischen Bleigrau und Zinnweiß; auf der Oberfläche ist es oft röthlich oder grau. Es findet sich in kleinen Körnern in Quarzgängen; selten kommt es in größeren Massen

Flüssigkeit so viel Wasser als sie vertragen kann, ohne getrübt zu werden und fügt Ätzkali im Überschuß hinzu, wodurch das Eisen vollständig und das Gold zum Theil gefällt wird. Die Tellursäure und das noch vorhandene Gold lösen sich auf. Man filtrirt und löst den Niederschlag wieder in Königswasser auf; in die Auflösung gießt man sodann einen schwachen Überschuß von salpetersaurem Quecksilberoxydul, wodurch alles Gold gefällt wird, welches man durch Glühen von Quecksilber und Chlorquecksilber reinigen kann. Hierauf gießt man in die Flüssigkeit Ätzkali, wodurch das Eisenoxydul und das noch vorhandene Quecksilber als Oxyd oder Oxydul niedergeschlagen wird. Auch dieser Niederschlag wird durch Glühen vom Quecksilber gereinigt und giebt dann Eisenoxyd als Rückstand, welches man wiegt.

Das erhaltene tellursaure Kali kann durch eine angemessene Menge Salzsäure zersetzt werden, wobei sich dann die Tellursäure niederschlägt. Man trocknet diese und erhitzt sie, nachdem sie mit dem Zehntel Kohle gemengt worden, in einer kleinen Retorte. Das Produkt ist ein Tellurkönig, der sich am Boden der Retorte nebst einigen im Retortenhalse verdichteten Tropfen dieses Metalls vorfindet. Da die Reduktion fast immer mit einer Art von Explosion begleitet ist, welche die Masse theilweise herausschleudert, so ist es besser das Tellur als Säure quantitativ zu bestimmen, oder auch diese aus ihren Auflösungen durch Zink metallisch zu fällen.

Tellurwasserstoffsäure. (Acide hydrotellurique.)

2025. Das Tellur verbindet sich mit Wasserstoff und bildet damit eine wirkliche Säure, welche dem Schwefelwasserstoff ähnlich ist. Man erhält dieselbe, wenn man Telluralkalimetall oder selbst auch Tellurzink oder Tellurzinn (Zink- oder Zinn-Tellurid *) mit Schwefel- oder Salz-Säure behandelt.

*) Man nennt jetzt die Verbindungen des Tellurs mit electropositiven Grundstoffen, ähnlich den Chloriden und Sulphuriden, Telluride. A. u. E.

Die Tellurwasserstoffsäure ist farblos. Ihr Geruch erinnert an den des Schwefelwasserstoffgases; sie brennt mit bläulicher Flamme und bildet dann Wasser und Tellursäure. Das Chlor zersetzt sie sogleich und bildet damit Salzsäure und Chlortellur. Kommt die Tellurwasserstoffsäure mit Auflösungen der Metalle der drei letzten Abtheilungen in Berührung, so bildet sich Wasser und ein unauflösliches Telluride. Die Auflösungen der drei ersten Abtheilungen der Metalle werden durch diese Säure nicht gefällt, kommt sie aber mit ihren Oxyden in Berührung, so bilden sich auch Wasser und Telluride.

Nach Ritter sollte man eine feste Verbindung von Tellur und Wasserstoff erhalten, wenn man bei der galvanischen Wasserzersetzung den negativen Pol mit einem Stückchen Tellurmetall versieht; allein das braune vom Tellur sich absondernde Pulver ist nur sehr fein zertheiltes Metall.

Tellursäure oder Telluroxyd. (Acide telluri-que.)

2026. Es ist gelblich weiß, in der Hitze leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten wieder in sternförmigen Massen. Nur in heftiger Rothglühhitze ist es schmelzbar. Durch Kohle wird es leicht reduzirt. Mit dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, reduzirt sich dieses Oxyd schnell

es mit den Säuren sowohl als mit den Basen sind übrigens noch sehr wenig untersucht worden.

Chlortellur. (Chlorure de tellure.)

2027. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Metall mit Chlor zusammenbringt. Die Vereinigung geschieht unter Luft- und Wärme-Entwicklung. Das Produkt ist weiß, durchscheinend, flüchtig und krystallisirbar. Durch Wasser wird es zersetzt, indem ein weißes Oxyd-Chlorid niederfällt. Das Chlortellur kann auch durch Auflösen der Tellursäure in konzentrirter Salzsäure oder durch Auflösen des Metalls in Königswasser dargestellt werden. Fället man diese Auflösungen durch Wasser so bleiben immer noch Spuren von Tellur in der Flüssigkeit. Man kann auch die Fällung vollständig bewerkstelligen, wenn man Alkohol statt Wasser nimmt.

Der Phosphor zersetzt die Auflösungen des Chlortellurs; ebenso das Zinn und Antimon, und noch weit leichter das Zink und das Eisen. Durch schweflichte Säure und besonders durch schweflichtsaure Salze wird das Tellur aus dem Chlortellur metallisch reduzirt. Gewöhnlich wendet man bei Analysen schweflichtsaures Ammoniak und Salzsäure an. Das Chlortellur besteht aus 1 At. Tellur und 2 At. Chlor und enthält in 100 Thl. 47,7 T. und 52,3 Ch.

Jodtellur. (Iodure de tellure.)

Man erhält es durch direkte Vereinigung der Bestandtheile. Es löst sich im Wasser auf und färbt es purpurroth. Diese Verbindung bildet leicht Doppeliodide.

Schwefeltellur. (Sulfure de tellure.)

2028. Werden gleiche Theile Tellur und Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man eine bleifarbige Masse. Erhitzt man diese in einer Retorte, so zersetzt sie sich wieder, indem der Schwefel mit sehr wenig Tellur in den Hals geht und sich daselbst als braune Substanz verdichtet. Am Boden hingen findet man fast reines Tellur als poröse, halbgeschmolzene und stahlgraue, metallisch glänzende Masse. Bei fortgesetzter Erhitzung scheint endlich aller Schwefel sich zu verflüchtigen und das Tellur rein zurückzubleiben.

Die Tellurwasserstoffsäure ist farblos. Ihr Geruch erinnert an den des Schwefelwasserstoffgases; sie brennt mit bläulicher Flamme und bildet dann Wasser und Tellursäure. Das Chlor zersetzt sie sogleich und bildet damit Salzsäure und Chlortellur. Kommt die Tellurwasserstoffsäure mit Auflösungen der Metalle der drei letzten Abtheilungen in Berührung, so bildet sich Wasser und ein unauflösliches Telluride. Die Auflösungen der drei ersten Abtheilungen der Metalle werden durch diese Säure nicht gefällt, kommt sie aber mit ihren Oxyden in Berührung, so bilden sich auch Wasser und Telluride.

Nach Ritter sollte man eine feste Verbindung von Tellur und Wasserstoff erhalten, wenn man bei der galvanischen Wasserzersetzung den negativen Pol mit einem Stückchen Tellurmetall versieht; allein das braune vom Tellur sich absondernde Pulver ist nur sehr fein zertheiltes Metall.

Tellursäure oder Telluroxyd. (Acide tellurique.)

2026. Es ist gelblich weiß, in der Hitze leicht schmelzbar und krystallisirt beim Erkalten wieder in sternförmigen Massen. Nur in heftiger Rothglühhitze ist es schmelzbar. Durch Kohle wird es leicht reduzirt. Mit dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, reduzirt sich dieses Oxyd schnell

des mit den Säuren sowohl als mit den Basen sind übrigens noch sehr wenig untersucht worden.

Chlortellur. (Chlorure de tellure.)

2027. Man erhält diese Verbindung, wenn man das Metall mit Chlor zusammenbringt. Die Vereinigung geschieht unter Luft- und Wärme-Entwicklung. Das Produkt ist weiß, durchscheinend, flüchtig und krystallisirbar. Durch Wasser wird es zersetzt, indem ein weißes Oxyd-Chlorid niederfällt. Das Chlortellur kann auch durch Auflösen der Tellursäure in konzentrirter Salzsäure oder durch Auflösen des Metalls in Königswasser dargestellt werden. Fället man diese Auflösungen durch Wasser so bleiben immer noch Spuren von Tellur in der Flüssigkeit. Man kann auch die Fällung vollständig bewerkstelligen, wenn man Alkohol statt Wasser nimmt.

Der Phosphor zersetzt die Auflösungen des Chlortellurs; ebenso das Zinn und Antimon, und noch weit leichter das Zink und das Eisen. Durch schweflichte Säure und besonders durch schweflichtsaure Salze wird das Tellur aus dem Chlortellur metallisch reduzirt. Gewöhnlich wendet man bei Analysen schweflichtsaures Ammoniak und Salzsäure an. Das Chlortellur besteht aus 1 At. Tellur und 2 At. Chlor und enthält in 100 Thl. 47,7 T. und 52,3 Ch.

Jodtellur. (Iodure de tellure.)

Man erhält es durch direkte Vereinigung der Bestandtheile. Es löst sich im Wasser auf und färbt es purpurroth. Diese Verbindung bildet leicht Doppeliodide.

Schwefeltellur. (Sulfure de tellure.)

2028. Werden gleiche Theile Tellur und Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man eine bleifarbige Masse. Erhitzt man diese in einer Retorte, so zersetzt sie sich wieder, indem der Schwefel mit sehr wenig Tellur in den Hals geht und sich daselbst als braune Substanz verdichtet. Am Boden hingen findet man fast reines Tellur als poröse, halbgeschmolzene und stahlgraue, metallisch glänzende Masse. Bei fortgesetzter Erhitzung scheint endlich aller Schwefel sich zu verflüchtigen und das Tellur rein zurückzubleiben.

Will man Schwefeltellur nach bestimmten Verhält
sen zusammengesetzt erhalten, so muß man Schwefelwa
stoff auf Telluroxyd oder Tellursalze wirken lassen: man
hält dann einen braunen Niederschlag, der sich wie
Säure verhält. Kali, Natron und selbst konzentrirtes Am
niak lösen dieses Schwefeltellur auf und bilden damit D
pelsulphuride.

Selentellur. (Seleniure de tellure.)

Es wird durch direkte Vereinigung der Grundstoffe
zeugt. Diese Verbindung ist metallisch glänzend, schm
leicht und verflüchtigt sich in der Hitze unverändert. Du
Rösten verwandelt es sich in selenichtsaures Tellur.

Tellurmetalle oder Telluride. (Telluriure

2029. Die Tellurmetalle verdienen genauer untersu
zu werden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Schwefelmetalle
Die Telluride der ersten Abtheilung der Metalle lös
sich im Wasser auf und färben es weinroth. Im Fe
scheinen sie unzersetzbar zu seyn und verwandeln sich du
Rösten in tellursaure Salze. Die Säuren zersetzen sie
entbinden in Folge der Wasserzerlegung, Tellurwasserst
aus deren Auflösungen. An der Luft erleiden sie eine V
änderung, indem sich diese Auflösungen mit einer dun

Die Telluride der dritten Abtheilung der Metalle sind löslich: vom Wasser werden sie nicht zersetzt, verdünnte uren aber entbinden daraus Tellurwasserstoff.

Die Tellurmetalle der drei letzten Abtheilungen sind ufalls im Wasser unlöslich, werden aber nur von den ydirenden Säuren, z. B. von der Salpetersäure angegrif- l. Auf alle diese Verbindungen reagirt übrigens das Chlor r entschieden und es ist das beste Mittel zur Analyse der- ben.

Tellurkalium. (Telluriure de potassium.)

2030. Das Tellur verbindet sich mit Kalium unter ht- und Wärme-Entwicklung; auch kann man diese Ver- ıdung erzeugen, wenn man 10 Thl. Tellurcryd, 2 Thl. ıli und 1 Thl. Kohle zusammen erhitzt. Die Masse erglüht itzlich noch ehe man die Rothglühhitze erreicht.

Das Tellurkalium ist schmelzbar und löst sich im Wasser t purpurrother Farbe auf.

elluraluminium. (Telluriure d'aluminium.)

2031. Wöhler erhielt es durch direkte Verbindung der Metalle. Das Produkt ist schwarz, metallisch glän- ıd und spröde. Es zersetzt das Wasser und bildet damit ıonerde und Tellurwasserstoff, welcher sich entbindet.

Tellurblei. (Telluriure de plomb.)

2032. Man fand es in dem am Altai vorkommen- n Tellursilber. Es ist eine dichte, zinnweiße und spröde ubstanz von 8,15 spez. Gew. Nach Gustav Rose ent- t es 38,37 Tellur, 60,35 Blei und 1,28 Silber und ist ein oppeltellurid.

Tellursilber. (Telluriure d'argent.)

2033. A. von Humboldt fand es auf seiner Reise ıch Sibirien, und zwar in zwei Massen von fast einem ubikfuß im Umfange. Es kam dort in den Gruben von ıawodinski nahe am Flusse Buchtarma vor. Dieses Mineral stellt sich als eine grobkörnige Masse dar, welche

keine Blätterdurchgänge besitzt; sie hält das Mittel zu bleigrau und stahlfarb, hat Metallglanz und ist de Spez. Gew. = 8,4 bis 8,5. Es enthält 56,92 Tellur, Silber und 0,24 Eisen und ist Doppeltellursilber.

Schrifttellur oder Schrifterz. (Tellure phique.)

2054. Dieses Mineral wurde ehedem Schriftge nannt und kommt in der Grube Franz zu Ofenba Siebenbürgen vor. Es ist zinnweiß ins Gelbe spielen tallisch glänzend und krystallisirt in kleinen abgepl Säulen, welche dergestalt an einander gereiht sind, d türkische Schriftzüge zu bilden scheinen. Nach Kla enthält das Schrifterz: 60 Tellur, 30 Gold und 10 S

Behufs der Analyse löst man das Erz in Königs auf. Die erhaltene Auflösung ist Chlorgold und Chlor der Rückstand dagegen ist Bergart und Chlorsilber. filtrirt und wäscht mit Wasser aus, das durch etwa nigswasser angesäuert worden. Aus dem Rückstand das Chlorsilber durch Ammoniak geschieden.

Um das Gold vom Tellur zu trennen, konzentrir die Auflösung und versetzt sie mit einem Gemenge vo chen Raumtheilen Alkohol und Wasser, wodurch das als Oxydchlorid gefällt wird. Man löst dieses wie Salzsäure auf und fället das Tellur mittelst Zink dar

Blättertellur. (Tellure feuilleté.)

2036. Es wurde ehedem seiner bleigrauen Farbe wegen :augolderz genannt. Man findet es in kleinen Blättchen f der Gangmasse aufgewachsen. Es hat metallischen Glanz d färbt ab. Nach Klaproth enthält das Blättertellur n Siebenbürgen

Tellur . .	32.2
Blei . .	54,0
Gold . .	9,0
Silber . .	0,5
Kupfer . .	1,3
Schwefel .	3,0
	100,0

Tellursalze.

2037. Die Tellursalze sind nicht sehr beständig; sie stallisiren nicht und sind nie neutral. Fast alle verwan- n sich unter Einfluß des Wassers sehr gerne in saure und) unauflösliche basische Salze.

Sie sind farblos. Durch Kali oder Natron werden sie iß gefällt und der Niederschlag löst sich in einem Überschuß ı Alkali wieder auf. Die kohlensauren Alkalien fällen ; diesen Salzen keine kohlensauren Verbindungen sondern Telluroxyd; der Niederschlag wird ebenfalls durch einen erschuß des Fällungsmittels wieder aufgelöst.

Das Cyaneisenkalium verändert die sauren, sehr mit ısser verdünnten Tellurauflösungen nicht; die konzentrir- verhalten sich anders, indem Telluroxyd daraus nieder- t und Blausäure sich entbindet. Gallusaufguß fället diese lze blaßgelb.

Die Schwefelalkalien fällen die Tellurauflösungen värzlich braun als Schwefeltellur. Durch Zink und Eisen d das Tellur in schwarzen Flocken gefällt, die durch eine hte Reibung schon Metallglanz annehmen.

Das Zinnchlorür reduzirt das Tellur aus seinen Auf- ıngen und fället es als braune Flocken, wenn die Auflö- gen konzentrirt sind; dagegen werden verdünnte Solutio- ı nur braun gefärbt. Auch das schwefelsaure Eisenoxy-

dut reduzirt die Telluranflösungen, jedoch nur wenn diese möglichst neutral sind.

Schwefelsaures Telluroxyd. (Sulfate de tellure.)

2038. Kommt konzentrirte Schwefelsäure in der Kälte mit Tellur in Berührung, so löst sie ungefähr ein Tausendtel ihres Gewichtes davon auf und färbt sie schön amethystroth. Durch Wasserzusatz fällt dieses Metall wieder in schwarzen Flocken nieder. Fischer behauptet, daß bei dieser Reaktion sich eine niedrigere Telluroxydationsstufe bilde, welche unter Einfluß des Wassers sich in Metall und gewöhnliches Oxyd zersetze.

Erhitzt man diese Auflösung, so verschwindet die Farbe wieder und das Tellur verwandelt sich in weißes Oxyd, das in der Schwefelsäure aufgelöst bleibt. Um dieses schwefelsaure Salz zu erzeugen, thut man am besten es in Schwefelsäure aufzulösen und nach und nach Salpetersäure tropfenweise zuzusetzen, um das Metall zu oxydiren. Diese Auflösung ist farblos und wird durch Wasser nicht gefällt.

Kocht man Tellur mit Schwefelsäure, so färbt sich diese anfangs violett, bleicht aber später wieder, sobald sich schweflichte Säure entbindet. Beim Erkalten der Säure krystallisirt das Salz heraus. Hat man einen Telluriber-

Tellursaure Salze.. (Tellurates.)

2040. Die tellursauren Alkalien sind auflöslich; alle igen tellursauren Verbindungen aber sind unauflöslich und :den durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt. Die ursauren Salze haben viele Ähnlichkeit mit den zinnsau-. In den neutralen Salzen enthält die Säure doppelt iel Sauerstoff als die Basis.

Die tellursauren Alkalien und Erden sind farblos, ebenauch das Zink- Mangan-, Blei- Quecksilber- und Sil-Salz.

Tellursaures Kali. Man erhält es durch Glühen Tellurorydes mit Salpeter oder Kali. Das Produkt ist e weiße, emailartige Masse, die man in kochendem Wasauflöst; beim Erkalten setzt sich daraus das tellursaure li als unvollkommen krystallisirtes Salz ab, welches me, isch schmeckt und alkalisch reagirt.

Die übrigen tellursauren Salze werden entweder durch ekte Vereinigung der Bestandtheile oder durch doppelte ahlverwandtschaft dargestellt.

Capitel XIV.

Antimon. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Antimon.

(Synon. Spießglanz. Lat. Antimonium, Stibium. Franz. Antimoine.)

2041. Dieses Metall wurde im fünfzehnten Jahrhundert schon entdeckt. Basilius Valentinus beschrieb in seinem Werke „der Triumphwagen des Antimons" zuerst das Verfahren, aus dem Schwefelantimon das Metall darzustellen. Schon die Römer kannten einige antimonhaltige Mineralien, besonders das Oxyd, welches in den Silbergruben vorkommt, und das Plinius unter dem Namen Stibium aufführt. Auch das Schwefelantimon war zu jener Zeit schon bekannt, denn die Frauen schwärzten damit ihre Augenbraunen.

so entzündet es sich und verwandelt sich in Oxyd. Das Wasser zersetzt es nicht; von der Salpetersäure wird es stark angegriffen und in antimonige Säure verwandelt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, konzentrirte aber verwandelt es in schwefelsaures Antimonoxyd. Die Salzsäure äußert in der Kälte keine Wirkung darauf, ebenso wenig wenn sie heiß damit in Berührung kommt, es sey denn daß das Antimon nicht ganz rein, sondern durch ein anderes Metall verunreinigt ist, welches von dieser Säure angegriffen wird. Es ist dieses z. B. der Fall, wenn man eine Legirung von Zinn und Antimon mit Salzsäure kocht. Die Auflösung wird dann durch Wasser etwas getrübt; die aufgelöste Antimonmenge ist aber äußerst gering und kaum wägbar.

Die schweflichte Säure löst sehr wenig von diesem Metalle auf. Das Königswasser reagirt dagegen schon in der Kälte darauf und bewirkt leicht dessen Auflösung. Das salpetersaure, chlorsaure und schwefelsaure Kali oxydiren es leicht in der Rothglut.

2043. In den Laboratorien stellt man das Antimon aus dem natürlichen Schwefelmetall (Grauspießglanzerz) dar, indem man 4 Thl. davon mit einem Gemenge von 3 Thl. Weinstein und 1 ½ Thl. Salpeter schmelzt. Die Masse wird mit einem Löffel in einen rothglühenden Tiegel geworfen und zuletzt noch eine Zeit lang im Flusse erhalten. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel einen Spießglanzkönig und Schlacke, welche aus Schwefelkalium und Schwefelantimon besteht. Das erhaltene Antimonmetall ist oft mit Kalium legirt und wird dann durch Schmelzen mit Antimonoxyd davon gereinigt.

Auf eine minder kostspielige Weise stellt man das Antimon dar, wenn man das Schwefelantimon röstet, (dadurch wird der Schwefel fortgeschafft und das Metall in Oxyd verwandelt) und das Produkt mit Kohle reduzirt. Man muß der Kohle etwas Alkali zufügen, um das zuweilen noch vorhandene Schwefelantimon zu entschwefeln. 22 Thl. Schwefelantimon sollen zwar durchs Rösten 19 Thl. Oxyd geben,

allein man erhält gewöhnlich nur 17 bis 18 Thl. wegen des durch Verflüchtigung entstehenden unvermeidlichen Verlustes.

Das so erhaltene Oxyd läßt sich sehr leicht reduziren, wenn es mit schwarzer Seife gemengt und in einem Tiegel roth geglüht wird. Nimmt man 18 Thl. Antimonoxyd und mengt solche mit 14 Thl. Seife, so erhält man nach der Schmelzung ungefähr 15 Thl. metallisches, noch nicht ganz reines Antimon. Dieses Metall kann Kalium, Eisen und selbst andere Metalle in geringer Menge enthalten. Es krystallisirt schlecht, selbst bei sehr langsamem Erkalten. Um es zu reinigen, schmelzt man es mit dem Drittel seines Gewichtes Antimonoxyd, oder auch mit gerösstetem Schwefelantimon. Dieses schmilzt dann und alle verunreinigenden Stoffe gehen in die Schlacke. Das Kalium nebst dem Eisen oxydiren sich und es können dann mit dem Antimon höchstens nur solche Metalle verbunden bleiben, welche hinsichtlich der Verwandtschaft zum Sauerstoff ihm selbst nachstehen. Das gereinigte Antimon krystallisirt sehr leicht und hat gewöhnlich nach dem Erkalten auf seiner Oberfläche einen Stern. 15 Thl. unreines Antimon geben nach dieser Reinigung 14 Thl. reines Metall. 100 Thl. Schwefelantimon, die 72,7 Metall enthalten, geben auf diese Weise reduzirt ungefähr vierundsechzig Theile.

Die alten Chemiker nannten das Antimonmetall, welches mittelst Eisen aus dem Schwefelantimon gewonnen wurde,

Die Zugabe des Salpeters bei der ersten Schmelzung ist nicht nöthig, und bei der zweiten Operation kann dieses Salz vortheilhaft durch Antimonoxyd ersetzt werden.

2044. Das käufliche Antimon, selbst wenn es schön krystallisirt, enthält immer noch fremdartige Bestandtheile. Serullas fand, daß das Schwefelantimon fast immer durch Arsenik verunreinigt ist, von dem ein Theil stets in das daraus reduzirte Metall übergeht. Der Arsenik wird selbst so hartnäckig zurückgehalten, daß er beinahe in alle pharmazeutische Präparate, welche man aus dem Antimonmetall darstellt, übergeht. Serullas fand ihn wieder in deutlich bestimmbaren Mengen in den silberfarbigen Spießglanzblumen, im Kermes, Goldschwefel, Spießglanzglas, in der Spießglanzleber, im Metallsafran und im nicht ausgewaschenen schweißtreibenden Spießglanz. Höchst auffallend ist es aber, daß das letztere Präparat sogar noch Arsenik enthält, während doch die Spießglanzbutter ganz frei davon ist.

Der Brechweinstein ist nicht durch Arsenik verunreinigt, wenn er wiederholt krystallisirt worden; dagegen findet er sich in der Mutterlauge und folglich auch in den letzten Anschüssen des Salzes.

Serullas fand in folgenden Antimonverbindungen an Arsenik ungefähr:

	Zuweilen.	Oft.
Im Schwefelantimon	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{60}$
Im Antimonmetall	$\frac{1}{30}$	$\frac{1}{300}$
Im Mineralkermes	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$

2045. Das Antimonmetall kommt auch, jedoch selten in der Natur vor. Man fand es in den Gruben von Sala (Schweden), von Challences bei Allemont (Frankreich) und in ziemlich beträchtlichen Massen in Andreasberg auf dem Harze. Nach Klaproth enthält letzteres: Antimon 98, Silber 1 und Eisen 0,25; es ist also fast ganz reines Metall. *)

*) Mit Gold-, Silber- Blei- und Kupferhaltigen Erzen kommt auch das Antimon häufig in der Natur vor, wovon später bei den treffenden Metallen die Rede seyn wird. — Das Antimon wird vorzüglich zur Darstellung pharmazeutischer Präparate angewendet und liefert mehr Arzneimittel als jedes an-

Antimonunteroxyd. (Sous-Oxide d'antimoine.)

2046. Es ist das graue Pulver, womit sich das Antimonmetall überzieht, wenn es längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt wird. Die Salzsäure und die nicht oxydirenden Säuren verwandeln es in Metall und Oxyd.

Berzelius, der die Existenz dieses Oxydes zuerst erwähnte, erhielt es, indem er bei der galvanischen Wasserzersetzung ein Stück Spießglanzmetall als positiven Pol anwendete. Es setzen sich daran graue Flocken ab, welche dieses Unteroxyd sind.

Was die Entstehung dieses Unteroxydes durch langsame Oxydation an der Luft betrifft, so hängt die Bildung dieser Art von Verbindungen von einer rein physikalischen Ursache ab. Oxydirt sich nämlich das Metall an der Luft, so tritt ein Moment ein, in welchem das Vorhandenseyn des Oxydes, weil dadurch ein Element der galvanischen Säule gegeben ist, die Oxydation ungemein begünstigt. Es wäre nun möglich, daß durch Vermengen des Oxydes mit Metall in angemessener Menge eine entgegengesetzte Wirkung entstünde. Man vereinige beide in solchem Verhältniß, daß ihre Elektrizitäten sich vollkommen neutralisiren können, so

Antimonoxyd. (Protoxide d'antimoine).

2047. Es ist perlweiß, in der Rothglut schmelzbar, sehr flüchtig und verdichtet sich in krystallinischen Nadeln an kalten Körpern. Dieses Oxyd entsteht, obschon unrein und mit antimoniger Säure gemengt, wenn das Metall an der Luft stark erhitzt wird. Auch erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von antimoniger Säure mit überschüssigem Antimonmetall in verschlossenen Gefäßen.

Das Antimonoxyd ist beinahe so leicht schmelzbar wie das Blei- und Wismuthoxyd. Beim Erkalten bildet es eine metallisch glänzende, in langen Nadeln krystallisirte Masse. Ist dieses Oxyd nicht besonders cohärent, so läßt es sich durch gelindes Erhitzen leicht in antimonichte Säure verwandeln, indem es dabei gleich Zunder glimmt.

Das Antimonoxyd wird auf verschiedene Weise bereitet. Besonders bemerkenswerth ist die Methode, wodurch man sich die silberähnlichen Spießglanzblumen der ältern Chemiker verschafft. Es ist dieß eine langwierige und mühsame Operation. Man bringt das Antimon in einen großen Tiegel; darüber legt man etwas entfernt davon einen mit einem Loche versehenen Deckel, der den Zweck hat, den Raum des Tiegels zu vermindern. Zulezt deckt man den Tiegel mit einem gewöhnlichen Deckel zu, und erhitzt hierauf den untern Theil des Schmelztiegels, in welchem das Antimon ist. Nach einiger Zeit läßt man den ganzen Apparat wieder erkalten, nimmt die Deckel weg und findet die Oberfläche des Metalls mit krystallinischem Oxyd überzogen. Ein Pfund Antimon liefert höchstens zwei bis drei Quinte, wiederholt man aber diese Operation öfter, so wird sie endlich ergiebiger und jede Schmelzung giebt dann vier bis fünf Quinte. Die Operation gelingt besser, wenn man statt des Metalls ein Gemenge von Metall und Oxyd oder selbst reines Oxyd nimmt, in welchem Falle dann nur eine Sublimation erforderlich ist.

Das Antimonoxyd kommt in der Natur ganz ähnlich wie die Spießglanzblumen vor, und zwar zu Przibram in Böhmen; man findet es dort in weißen glänzenden Kry-

stallen. Zuweilen wird es von Antimonoxydsulphurid begleitet.

Wird das Antimonoxyd auf nassem Wege dargestellt, so ist es weiß und sehr leicht, ist aber nicht mit Wasser verbunden. Das Kali vereinigt sich damit sehr leicht und bildet sowohl eine auflösliche basische, als auch eine unlösliche neutrale Verbindung. Natron und Ammoniak verhalten sich auf ähnliche Weise gegen dieses Oxyd. *)

2048. Will man das Antimonoxyd sehr fein zertheilt haben, in welchem Zustande es sich besonders für diese Reaktionen eignet, so läßt man Salpetersäure auf das Metall einwirken, und wäscht nachher das erzeugte Oxyd so lange aus, bis es nicht mehr sauer reagirt. Gewöhnlich erhält man es in diesem Zustande, wenn man Chlorantimon durch Wasser zersetzt. Es fällt anfangs ein Oxydchlorid oder das sogenannte Algarothpulver nieder, welches man dann durch ein kohlensaures Alkali zersetzt. Die Kohlensäure entbindet sich, das Chlor vereinigt sich mit dem Alkali und das Oxyd bleibt sehr fein zertheilt zurück.

Noch wohlfeiler kommt dieses Oxyd bei folgender Bereitungsart zu stehen. Man pulverisirt das Antimon und bringt es in einen weiten Röstscherben, den man nun gelinde beim Zutritt der Luft erhitzt, wodurch das Metall sich oxydirt. Bei fortschreitender Oxydation fängt die Masse plötzlich Feuer und die Verbrennung verbreitet sich durch die

schmilzt leicht; ist letzteres der Fall, so muß man die Masse erkalten lassen und aufs Neue pulverisiren.

Nach einiger Zeit geht das Rösten leichter, so bald nämlich die Masse in Folge der Bildung von Oxyd minder schmelzbar geworden ist. In dem Maaße als das Rösten vorwärtsschreitet, bildet sich antimonige Säure. Um diese wieder wegzuschaffen, schmelzt man die geröstete Masse mit 5 bis 6 Proz. Schwefelantimon. Der Schwefel desselben verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der antimonigen Säure und reduzirt diese in Oxyd. Sicherer ist es jedoch zu dieser Reduktion ein Gemenge von Antimonmetall mit Schwefelantimon zu nehmen. Man fügt dann das Metall im Überschusse und das Sulphurid in unzureichender Menge hinzu, wodurch man vermeidet, daß sich eine Verbindung von Schwefelantimon und Oxyd bildet.

Das Antimonoxyd enthält:

2 At. Antimon	=	1612,9	84,32
3 At. Sauerstoff	=	300,0	15,68
		1912,9	100,00

Antimonige Säure. (Lat. Acidum stibiosum. Franz. Acide antimonieux.)

2049. Die antimonige Säure ist weiß, unschmelzbar, feuerbeständig und wird durch Hitze allein nicht zersetzt. Mit Antimon zusammen erhitzt verwandelt sie sich in Oxyd. Das Hydrat derselben ist weiß und röthet das Lakmus; im Wasser ist es unlöslich, ebenso in den Säuren, mit Ausnahme der konzentrirten Salzsäure. Mit den Basen verbindet es sich leicht.

Man bereitet diese Säure, wenn man Antimon mit Salpetersäure zusammenbringt und das sich bildende weiße Pulver dann gut aussüßt. Das Produkt ist ein Hydrat von antimoniger Säure, welches 5,26 Proz. Wasser enthält. Durch Rothglühen kann es wasserfrei erhalten werden.

An diesen Eigenschaften erkennt man die antimonige Säure immer, allein sobald sie etwas Oxyd beigemengt enthält, was gewöhnlich der Fall ist, wenn sie durch Salpeter-

säure dargestellt worden, so zeigt sich ein abweichendes Verhalten.

Nach Proust schmilzt dieses Produkt nicht in der Rothglühhitze; es verflüchtigt sich aber demungeachtet und kleidet die Retorte mit weißen, nadelförmigen Krystallen aus. Sogar in der rückständigen pulverigen Masse sind noch krystallinische Gruppen wahrzunehmen, welche die Form und den Glanz der Antimonblüthe haben.

In der Salpetersäure löst sich diese Säure etwas auf, ebenso in der Salzsäure, aber in so geringer Menge, daß ein Quantum Salzsäure, welches 100 Thl. Antimonoxyd auflösen kann, nicht mehr als 33 Thl. antimonige Säure aufnimmt. Das Wasser fället es ganz rein aus dieser Auflösung und nicht als Oxyd-Chlorid. Auch durch Abdampfen wird die antimonige Säure wieder abgeschieden und krystallisirt dann in feinen, weißen und perlmutterglänzenden Nadeln.

Da diese Beobachtungen von Proust sehr genau sind, aber weder auf die antimonige Säure noch auf das Antimonoxyd passen, so ist wohl anzunehmen, daß die Salpetersäure zuweilen ein antimonigsaures Antimonoxyd bei ihrer Einwirkung auf Antimon erzeugt. Man kann also nur dann auf die Bildung von reiner antimoniger Säure rechnen, wenn die Salpetersäure nicht weiter auf diese Masse einwirkt.

Gießt man zu einer Auflösung der Antimonsäure in Salzsäure nur wenig Wasser, so bildet sich ein weißer Niederschlag von wasserhaltiger Antimonsäure; wird dagegen auf einmal viel Wasser zugefügt, so findet keine Fällung statt.

Die Antimonsäure enthält:

2 At. Antimon . . .	1612,9	76,34
5 At. Sauerstoff . .	500,0	23,66
	2112,9	100,00

Man erhält das Antimonsäurehydrat, wenn man Salpetersalzsäure auf Antimon einwirken läßt. Die Masse wird abgedampft, um den Säureüberschuß zu verjagen und dabei immer von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zugegeben und zuletzt der Rückstand mit Wasser verdünnt. Die Antimonsäure scheidet sich nun als weißes Pulver ab, und wird sorgfältig ausgewaschen. Erhitzt man dieses Hydrat, so verliert es anfangs sein Wasser, später aber in der Rothglut giebt die Säure einen Theil Sauerstoff ab und wird antimonige Säure. Das Hydrat besteht aus 1 At. Säure und 2 At. Wasser und enthält in 100 Thl. 95 der erstern und 5 des Letztern.

Leichter läßt sich die Antimonsäure darstellen, wenn man das antimonsaure Kali durch Salpetersäure zersetzt. Der entstehende Salpeter wird durch Aussüßen mit Wasser fortgeschafft und die Antimonsäure bleibt als Hydrat zurück. Will man diese Säure wasserfrei haben, so erhitzt man das Hydrat gelinde bis kein Wasser sich mehr entbindet.

Die Antimonsäure war den Alten unter dem Namen Mineralbezoar bekannt. Man erhielt dieses Präparat, indem man das Antimonchlorür so lange mit Salpetersäure erhitzte, bis Letztere keine Wirkung mehr darauf äußerte. Das Produkt wurde dann ausgesüßt und getrocknet und als schweißtreibendes Mittel angewendet. *)

*) Die Antimonsäure kommt auch in der Natur als Antimonocher vor, jedoch nur sehr sparsam als Überzug auf Antimonminern. — Ein Gemenge von Antimonsäure mit antimoniger Säure wird als gelbe Farbe in der Glas- und Porzellanmalerei benutzt. A. u. E.

Antimonchlorid.

(Synon. Salzsaures Antimonoxyd. Lat. Chloretum antimonii. Butyrum antimonii. Franz. Protochlorure d'antimoine.)

2051. Es ist weiß, krystallisirbar, schmilzt leicht und ist ziemlich flüchtig. Die butterartige Masse zerfließt an der Luft, indem sie nach und nach Feuchtigkeit anzieht. Giebt man plötzlich Wasser hinzu, so zersetzt sie sich und bildet ein Oxydchlorid, welches die Alten Algarothpulver nannten. Mit diesem Produkt entsteht auch Salzsäure, welche etwas vom Oxyd aufgelöst hält. Enthält das Wasser Weinsteinsäure, so findet diese Zersetzung nicht statt, sondern es scheidet sich nur Antimonoxyd ab, welches in der Weinsteinsäure dann aufgelöst bleibt.

Das Chlorantimon löst sich in Salzsäure auf und bildet damit ein chlorwasserstoffsaures Chlorid, welches vom Wasser nicht so leicht als das einfache Chlorid gefällt wird, besonders wenn man mit dem Wasser zugleich auch etwas Salzsäure zusetzt.

Die Auflösung des Antimonchlorides nannten die alten Chemiker flüssige Spießglanzblutter.

Dieses Chlorid besteht aus 1 At. Antimon = 806,4 und 3 At. Chlor = 663,9 und hat in 100 Thl. 54,85 A. und 45,15 Ch.

[redacted]

zehen Theile Salpeter und sechs Theile Antimon werden pulverisirt und wohl mit einander gemengt. Das Quecksilberchlorid muß beim Stoßen mit etwas Weingeist befeuchtet werden, damit es keinen Staub verbreiten kann. Das Gemenge wird hierauf in eine trockne Retorte gebracht und diese in den Ofen gesezt. Man verbindet nun mit dem Halse derselben eine gläserne Vorlage, und erhitzt langsam. Das Feuer wird allmählig verstärkt bis die Reaktion zwischen den gemengten Substanzen beginnt. Diese kündigt sich endlich durch eine plötzliche Steigerung der Temperatur und durch Dampfentwicklung an. Die Dämpfe reißen oft einen Theil des Gemenges mit fort und das Produkt wird dann, wenn man die Vorlagen nicht wechselt, verunreinigt. Um den Vorgang in der Retorte richtig verstehen zu können, muß man die Operation hinsichtlich ihrer Dauer in zwei Zeiträume eintheilen; im ersten findet die Bildung des Chlorides statt und während des zweiten geschieht die Trennung desselben von den übrigen Produkten. Das Antimon zersetzt das Quecksilberchlorid so bald die Temperatur hinreichend gesteigert worden und es wird dann Antimonchlorid, Quecksilberchlorür und freies Quecksilber oder vielmehr ein Antimonamalgam erzeugt, da von diesem Metall stets ein Überschuß vorhanden ist. Sobald die Entwicklung von Dämpfen aufhört, ist die Reaktion beendigt und dann muß man das Antimonchlorid durch Destillation trennen; zu diesem Ende muß man, so lange die Flüssigkeit noch fließt, gut feuern und selbst die Hitze noch verstärken, wenn die Tropfen langsamer in die Vorlage gehen. Hat man zu schwach gefeuert, so verdichtet sich der Spießglanzbutter schon im Retortenhalse; in diesem Falle läßt man das Feuer ausgehen und schafft die verdichtete Masse aus dem Retortenhalse, indem man ihn rings herum mit einer glühenden Kohle erwärmt, wodurch das Chlorid flüssig wird und in die Vorlage fließen kann. Nachdem auf solche Weise der Hals gereinigt worden, feuert man aufs Neue, um die Destillation fortzusetzen.

Ist die Operation beendigt, so erwärmt man die Vorlage um das Chlorid zu schmelzen und gießt es dann in eine Porzellanschale aus. Man bedeckt die Schale mit einer

Glasscheibe, um den Luftzutritt zu verhindern und läßt es darin erstarren. Es wird nun in Stücke zerbrochen und in einer Flasche mit Glasstöpsel, der mit Fett eingerieben worden, aufbewahrt.

2053. Man wandte ehemals sehr häufig zu diesem Präparate statt des Antimons das Schwefelantimon an. Es erzeugte sich in diesem Falle Antimonchlorid und Zinnober; durch Destillation kann das Chlorid vom Zinnober abgeschieden werden. Enthält das Gemenge überschüssiges Schwefelantimon, so bleibt dieses mit dem Zinnober in der Retorte zurück. Hat man aber einen Überschuß von Quecksilberchlorid angewendet, so wird Quecksilberchlorür erzeugt.

Man sollte eigentlich 12 Thl. Schwefelantimon und 17 Thl. Quecksilbersublimat nehmen, allein um einen kleinen Überschuß vom erstern zu haben nimmt man nur 16 Thl. davon. Die Operation ist ganz der vorigen gleich und erfordert auch dieselben Vorsichtsmaaßregeln. Selten ist jedoch das durch die erste Destillation erhaltene Antimonchlorid rein; man destillirt es deshalb zum zweiten mal. Die alten Chemiker nannten den bei dieser Bereitungsart des Chlorantimons erhaltenen Rückstand Spießglanzzinnober oder Cinnabaris antimonii.

2054. Robiquet untersuchte ein anderes, minder kostspieliges Verfahren, welches in einigen Fabriken üblich ist. Man läßt nämlich Königswasser auf Antimon einwirken; es

ɟeugen; im zweiten Falle dagegen würde ein Punkt ein-
:ten, wo die Säure nicht kräftig genug mehr wirkte, und
nn könnte die Auflösung ohne Erhitzung nicht mehr Statt
ıden. Sucht man aber das Gemenge durch wiederholtes
ıgeben von Metall immer warm zu erhalten, so sättigt
h das Chlor vollkommen. Gegen das Ende der Operation
ıß ein Überschuß von Antimon bleiben und die Flüssigkeit
ter umgeschüttelt werden. Hat die Gasentbindung aufge-
rt, so läßt man die Auflösung sich etwas abklären und
:ßt sie dann in eine tubulirte Retorte. Diese wird in ein
andbad gethan und mit einer tubulirten Vorlage verbun-
n. Man destillirt hierauf die Flüssigkeit und hört erst dann
mit auf, wenn sie heftig zu stoßen beginnt. In der erkalten-
n Retorte, welche man verschließen muß, setzen sich kleine
:ystalle ab, die Chlorblei sind und von einem Bleigehalt
s Antimons herrühren. Die Flüssigkeit wird nun von den
:ystallen abgegossen und in kleinen Retorten noch so weit
ıgentrirt, bis das Chlorantimon in der Vorlage zu erstar-
ı anfängt. Diese wird dann gewechselt und die Destilla-
n weiter fortgesetzt. Fast immer erhält man einen grauen
ückstand, der aus Algarothpulver und etwas Arsenik be-
ht, wenn nämlich das Antimon von Letzterem enthält.

Antimonoxyd-Chlorid.

(Synon. Basisch-salzsaures Antimonoxyd. Algarothpulver. Lat. Oxychloretum stibii, Stibium oxydatum submuriaticum. Pulvis algarothi. Franz. Oxychlorure d'antimoine.)

2055. Algaroth, früher Arzt und Chemiker, ge-
auchte dieses Präparat als Brechmittel. Man erhält es,
ɔem man zu einem Theil Antimonchlorid acht Theile Wasser
:bt. Der Niederschlag wird filtrirt und ausgewaschen;
: ablaufende Flüssigkeit ist sehr sauer und wurde ehedem
der Medizin als Vitriolgeist der Philosophen an-
wendet.

Das Algarothpulver ist im Augenblicke der Fällung
:iß, klümperig und gleicht der geronnenen Milch. In der

Ruhe setzt es sich ab und wird grau und pulverig. Es ist im Wasser unauflöslich, wird aber durch kochendheißes Wasser, wenn man anhaltend damit auswäscht, verändert. In der Hitze schmilzt es zu einer milchigen Masse, welche beim Erkalten krystallisirt. Dieses Präparat besteht in 100 Thl. aus 82 Chlorantimon und 18 Antimonoxyd.

Antimonüberchlorid. (Perchlorure d'antimoine.)

2056. Das Antimonüberchlorid entspricht der Antimonsäure. Man bereitet es, indem man trocknes Chlor über rothglühendes Antimon leitet. Das Metall verbrennt in diesem Gase mit Funkensprühen und bildet damit eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche Überchlorid ist. Es gleicht dieses dem Zinnchlorid (§. 1757) sehr. Durch Wasser wird es in Antimonsäure und Salzsäure verwandelt, woraus seine Zusammensetzung sich ergiebt.

Dieses Überchlorid ist farblos oder blaßgelb. Aus der Luft zieht es Wasser an und verwandelt sich in eine krystallinische Masse, welche als Hydrat dieses Chlorides anzusehen ist. Mit viel Wasser erwärmt es sich und wird milchig in Folge der Bildung von Antimonsäure, die sich niederschlägt.

Nach Rose enthält dieses Überchlorid

1 At. Antimon	=	806,4	42,15
5 At. Chlor	=	1106,5	57,85

Das Bromantimon schmilzt ungefähr bei 94° und kocht bei 270°. Es ist farblos, krystallisirt in Nadeln und zieht aus der Luft Feuchtigkeit an. Durch Wasser zersetzt es sich und bildet ein Oxyd-Bromid und reine Hydrobromsäure, wenn die Wassermenge hinreichend ist; im entgegengesetzten Falle hält diese Säure etwas Antimonoxyd zurück.

Das Bromantimon entspricht dem Chlorid und enthält 1 At. Antimon und 3 At. Brom oder in 100 Thl. 35,4 A. und 64,6 B.

Jodantimon. (Iodure d'antimoine.)

Erhitzt man Jod mit Antimon, so verbinden sich beide und geben ein dunkelrothes Jodid, welches in Berührung mit Wasser sich zersetzt und Oxyd-Jodid nebst Jodwasserstoffsäure bildet; bald aber findet eine vollständigere Reaktion statt und man erhält dann nur Jodwasserstoffsäure und Antimonoxyd.

Anderthalb Schwefelantimon. (Protosulfure d'antimoine.)

2058. Dieses Sulphurid ist unter allen Antimonmetallern diejenige, welche in größeren Massen in der Natur vorkommt. Es ist unter dem Namen von Grauspießglanzerz oder Antimonglanz bekannt und heißt im Handel roher Spießglanz (antimonium crudum); aus ihm wird allein das metallische Antimon dargestellt. Das künstlich bereitete Sulphurid ist wie das natürliche zusammengesetzt, ändert aber sein äußeres Ansehen nach der Bereitungsart. Auf trocknem Wege dargestellt, ist es grau, metallisch und blätterig; auf nassem Wege dagegen bereitet, erscheint es als rothes oder braunes Pulver.

Das Grauspießglanzerz kommt in größern oder kleinern Säulen vor, welche stark metallisch glänzen und sich leicht pulverisiren lassen. *) Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 4,1 und 4,5. Oft kommt etwas Gold damit vor.

*) Es findet sich auf Gängen im Ur- und Übergangsgebirge meistens mit andern Schwefelmetallen, so z. B. besteht

Seine Reinigung beruht auf der äußerst großen Schmelzbarkeit. Man erhitzt das Erz, dadurch schmelzt es und trennt sich von der Bergart, indem es flüssig wird und in diesem Zustand aufgefangen werden kann. Die ältern Chemiker schmelzten es in Retorten und fingen unter dem Namen von Spießglanzessig etwas Wasser auf, welches entweder durch etwas Schwefelsäure oder schweflichte Säure verunreinigt war, die durch den Zutritt der Luft in die Apparate gebildet worden.

Das Schwefelantimon ist sehr leicht flüssig und in einem Gasstrom selbst etwas flüchtig. Durch Kohle wird es zersetzt und es bildet sich dann Schwefelkohlenstoff, der sich mit etwas Schwefelantimon verflüchtigt.

Durch Wasserstoff wird es vollständig reduzirt. Mehrere Metalle, vorzüglich das Eisen entschwefeln es. Chlor zersetzt es in der Rothglühhitze und es bildet sich Antimonchlorid und Chlorschwefel.

Das Schwefelantimon wird durch Säuren leichter als das Antimonmetall angegriffen; die Salzsäure bildet damit Schwefelwasserstoff und löst es vollkommen auf. Durch Salpetersäure wird es in schwefelsaures Antimonoxyd verwandelt; das Königswasser greift es heftig an und bildet damit Chlorantimon, während Schwefel frei wird, wenn nicht ein Überschuß von Salpetersäure vorhanden ist, wodurch der Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt wird,

Mit kieselsauren Verbindungen schmelzen sie zusammen und färben das Glas. Durch Rösten werden sie vollkommen zersetzt; die Salzsäure löst schon bei gewöhnlicher Temperatur den grösten Theil des Oxydes und etwas Sulphurid auf.

Dieses Sulphurid enthält

2 At. Antimon . . .	1612,8	72,77
3 At. Schwefel . . .	603,3	27,23
	2216,1	100,00

Doppelt-Schwefelantimon. (Deutosulfure d'antimoine.)

2059. Dieses entspricht der antimonichten Säure und gleicht dem Kermes, obschon es etwas heller von Farbe ist. Es läßt sich nicht auf trocknem Wege bereiten, weil es sich im Feuer zersetzt und Anderthalb-Schwefelantimon nebst freiem Schwefel bildet. Man erhält es, indem man antimonichtsaures Kali oder antimonichte Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das antimonichtsaure Kali wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst und durch die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, welcher das Doppelt-Sulphurid fället. Es besteht aus

1 At. Spießglanz . . .	806,4	66,7
2 At. Schwefel	402,2	33,3
	12086	100,0

Dritthalb-Schwefelantimon. (Persulfure d'antimoine.)

2060. Man bereitet es, indem man das Antimonüberchlorid durch weinsteinsäurehaltiges Wasser zersetzt und die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff behandelt. Der oraniengelbe Niederschlag unterscheidet sich vom Kermes durch seine bläßere Farbe. In der Hitze zersetzt er sich, giebt zuerst hygrometrisches Wasser von sich, dann Schwefel und zuletzt bleibt Anderthalbschwefelantimon zurück. Das Dritthalb-Schwefelantimon enthält

2 At. Spießglanz . .	1612,9	61,6
5 At. Schwefel . . .	1005,5	38,4
	2618,4	100,0

Oxyd-Sulphuride des Antimons.

2061. Es giebt sehr verschiedene Verbindungen dieser Art. Das Spießglanzglas, der Spießglanzrubin, der Metallsafran, die Spießglanzleber und der Kermes scheinen sämmtlich aus Antimonoxyd und Sulphurid zu bestehen.

Diese Oxydsulphuride sind schmelzbar, zersetzen sich beim Rösten und verwandeln sich in antimonichte Säure, während sich schweflichte Säure entbindet. Auch durch Schwefel werden sie zersetzt und in Schwefelantimon umgewandelt, wobei sich aber gleichermassen schweflichte Säure bildet.

Die Säuren, ja selbst mehrere organische Säuren lösen aus jenen Verbindungen das Antimonoxyd auf.

2062. Spießglanzglas. (Vitrum antimonii. Verre d'antimoine.) Röstet man Schwefelantimon und schmelzt das Produkt in einem Tiegel, so erhält man ein hyazinthrothes Glas, welches aus Antimonoxyd und Sulphurid besteht. Dieses Spießglanzglas greift stets die Tiegel an und enthält daher etwas Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd.

Die ältern Chemiker stellten dieses Präparat auf verschiedene Weise dar. Gewöhnlich rösteten sie das im Handel vorkommende Spießglanzerz, schmelzten den Rückstand und gossen ihn aus dem Tiegel. Durch unvollkommenes Rösten blieb im Glase noch Schwefelantimon; das sich ent-

man die Auflösung zur Trockne ab und gießt nachher mit Salzsäure angesäuertes Wasser darauf, so löst sich alles Chlorantimon auf und 8 bis 10 ja selbst 12 Proz. Kieselerde bleiben zurück. Nach Soubeiran enthält das käufliche Spießglanzglas: Antimonoxyd 91,5, Kieselerde 4,5, Eisenoxyd 3,2, Schwefelantimon 1,9; es ist sonach zwar kein eigentliches Oxydsulphurid, allein es reiht sich doch unmittelbar daran.

2062. Spießglanzrubin. So wurde ein Antimonoxyd genannt, welches mehr Sulphurid enthält als das vorige. Sechzehen Theile Antimonoxyd und ein Theil Schwefel geben einen etwas trüben aber blutrothen glasigen Rubin. Auch mit einem Achtel oder selbst einem Sechstel Schwefel bekommt man noch gut geschmolzene Rubine, die aber dunkelfärbiger sind. Alle diese Reaktionen sind einander gleich. Ein Antheil Oxyd wird zersetzt, bildet schweflichtsaures Gas und Schwefelantimon, und dieses verbindet sich dann wieder mit dem unveränderten Oxyde. Der Spießglanzrubin enthält gewöhnlich 6—8 Atome Oxyd auf 1 Atom Sulphurid. *)

2064. Metallsafran. Dieser enthält noch mehr Schwefelantimon als die vorigen. Man erhält ihn als undurchsichtige, glasige und dunkelrothe Masse durch Zusammenschmelzen von 2—3 Atomen Antimonoxyd mit 1 Atom Sulphurid. Die ältern Chemiker bereiteten einen Metallsafran, indem sie das Schwefelantimon mit der Hälfte Salpeter verpufften und das Produkt nachher wohl aussüßten.

2065. Spießglanzleber. Man bereitet sie durch Zusammenschmelzen des Schwefelantimons mit der Hälfte seines Gewichtes Salpeter. Die Schlacken werden abgesondert, ohne aber die Masse auszuwaschen.

Man gab diesen Namen häufig Verbindungen von Antimonoxyd mit Sulphurid, welche mehr Schwefelantimon enthielten als die Rubine. Schmelzt man ein oder zwei Atome Schwefelantimon mit einem Atom Antimonoxyd zusammen,

*) Der Spießglanzrubin, sowie auch das Spießglanzglas wird sehr häufig zur Darstellung künstlicher Edelsteine z. B. des Topases, des Granates ꝛc. gebraucht. A. u. E.

so erhält man gleichfalls eine Schießglanzleber, allein die mit Salpeter bereitete enthält offenbar mehrere Substanzen beigemengt, welche eine kräftige medizinische Wirkung haben müssen. Die Spießglanzleber wird als Thierarznei vorzüglich angewendet.

2066. Natürlicher Mineralkermes. Diesen Namen gab man einem schönen braunrothen Antimonerz, welches in haarförmigen, undurchsichtigen, seidenglänzenden Krystallen vorkommt, und auch Rothspießglanzerz oder Antimonblende heißt. Es wiegt 4,09 und ist nach Klaproth und H. Rose ein eigentliches wasserfreies Oxydsulphurid, indem es aus 2 At. Schwefelantimon und 1 At. Antimonoxyd besteht und in 100 Thl. 69,9 vom Erstern und 30,1 vom Letztern enthält.

Mineralkermes und Spießglanzgoldschwefel.

(Syncn. Lat. Kermes minerale und Sulphur auratum antimonii. Franz. Kermès minéral und Soufre doré d'antimoine.)

2067. Der Mineralkermes ist ein pharmazeutisch-chemisches Präparat, welches ehedem sehr stark gebraucht wurde. Schon im Jahre 1720 wurde dessen Bereitungsart dem französischen Wundarzt Ligerie von der französischen Regierung abgekauft. Dieser war jedoch nicht der Entdecker die-

mon beschrieben hatte, so erkannte man bald die Identität beider und bereitete es nun nach Kemerys Vorschrift, der eigentlich den Kermes entdeckt und seine Bereitung genauer als Glauber beschrieben hatte.

2068. Nach Glauber kocht man eine Auflösung von kohlensaurem Kali mit Schwefelantimon und gießt zur Flüssigkeit Alkohol. Es entstehen dadurch zwei gesonderte Flüssigkeitsschichten, wovon die untere das überschüssige kohlensaure Kali in Wasser aufgelöst ist und die obere, aus Schwefelkalium und Kermes, in Alkohol aufgelöst, besteht. Man zieht die obere Schicht ab und destillirt sie. Der Rückstand ist Kermes, den man wohl auswäscht.

Kemery digerirte Schwefelantimon 24 Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali und kochte nach Verlauf dieser Zeit das Gemenge zwei Stunden lang; hierauf filtrirte er und ließ die durchgelaufene Flüssigkeit in einer Schale erkalten. Der Mineralkermes setzte sich nun ab. Dieses Verfahren befolgt man noch heute zu Tage.

Von jener Zeit an war die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf dieses Präparat gerichtet und dennoch ist man bis auf den heutigen Tag über seine Natur noch nicht ganz im Reinen. Wir lassen hier die verschiedenen Bereitungsarten folgen und werden zugleich die Resultate angeben, welche die von den Chemikern in dieser Beziehung angestellten Untersuchungen lieferten.

2069. Mineralkermes durch kohlensaure Alkalien. Unter allen Bereitungsarten ist dieses von Cluzel zuerst angegebene Verfahren das kostspieligste, liefert aber das schönste Produkt. Man nimmt 1 Thl. Schwefelantimon, 20—25 Thl. krystallisirtes kohlensaures Natron und 250 Thl. Wasser und kocht das Ganze eine halbe Stunde lang. Hierauf filtrirt man die Flüssigkeit und läßt sie in bedeckten Schalen erkalten, in welchen sich der Kermes niederschlägt. Dieser wird nun filtrirt, mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen und im Schatten getrocknet bei einer Temperatur, welche 25 oder 30° C nicht übersteigen darf.

Der also bereitete Kermes ist ein schönes purpurrothes Pulver, von krystallinischem, sammtartigen Ansehen und

äußerst leicht. Um es unverändert aufzubewahren, muß man es gegen das Licht schützen, denn durch dessen Einwirkung wird es bald gelblich weiß und mehlartig. Henry der Sohn fand diesen Metallkermes zusammengesetzt aus:

Antimonoxyd	27.4 =	1 At.	27.2
Anderthalb Schwefelantimon . .	62.5 =	2 At.	63.2
Wasser und Verlust	10.1 =	12 At.	9.6
	100.0		100.0

Es enthält dieser Kermes auch noch eine Spur von Natron, die Henry nicht genauer bestimmte, was aber gerade ein schwierig zu erklärender Punkt ist.

2070. Es scheint, daß bei dieser Operation der größte Theil des kohlensauren Natrons keine besondere Wirkung äußert. Der wirksame Antheil giebt seine Kohlensäure an einen andern Antheil dieses Salzes ab und verwandelt es in anderthalbkohlensaures Salz. Es ist nun die Frage was aus dem Natron und dem Schwefelantimon wird?

Das Natron verwandelt sich in Schwefelnatrium und der Antheil Antimon, welcher seinen Schwefel abgetreten hat, wird Antimonoxyd. Das Schwefelnatrium löst nun in der Wärme einen Überschuß von Schwefelantimon auf, sowie das kohlensaure Natron Antimonoxyd auflöst. Beim Erkalten fallen dann beide zum Theil wieder heraus und dieses Gemenge ist der Mineralkermes.

Die rückständige Mutterlauge enthält den Überschuß

man verbindet, so würde er es in Doppelt- oder Über-Sulphurid verwandeln

Daraus scheint nun zu folgen, daß der Mineralkermes ein wasserhaltiges Oxydsulphurid ist, welche Annahme aber noch einigem Zweifel unterworfen ist. Man darf keinen besondern Werth auf das stöchiometrische Verhältniß legen, welches zwischen dem Sulphurid und Oxyd statt findet, denn hier braucht man nur ganz einfach zu berücksichtigen, daß das erzeugte Schwefelnatrium dem Antimonoxyd proportional ist. Es ist klar, daß zwischen dem aufgelösten Schwefelantimon und dem Schwefelnatrium ein quantitatives Verhältniß existiren muß. Daraus folgt dann wieder, daß das gefällte Schwefelantimon zu dem sich gleichfalls absetzenden Antimonoxyd im einfachen stöchiometrischen Verhältniß stehen muß.

2071. Man hat gefunden, daß dieser Metallkermes, wenn er lange mit kochend heißem Wasser ausgesüßt worden, sein Oxyd verlor und sich in reines Sulphurid verwandelte. Dieses Ergebniß läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß das Oxyd in Verbindung mit Natron niedergefallen ist. Da eine solche Verbindung in kochendem Wasser löslich, im kalten aber unlöslich wäre, so würde sie in der heißen Flüssigkeit aufgelöst seyn und beim Erkalten niederfallen; es würde sich dadurch dieses Verhalten ganz einfach erklären, ohne daß man dabei eine Mitwirkung des Schwefelantimons anzunehmen gezwungen wäre. Hieraus ist dann auch leicht erklärlich, daß die Gegenwart des Natrons im Kermes durchaus nicht ohne Bedeutung ist.

Aus allem geht hervor, daß diese Art Kermes ein weit kräftigeres Arzneimittel seyn muß, als die übrigen Varietäten, welche kein Antimonoxyd enthalten, denn die arzneiliche Wirkung beruht aller Wahrscheinlichkeit nach hauptsächlich auf der Anwesenheit des mit Natron verbundenen Antimonoxydes, welches in warmen Flüssigkeiten etwas auflöslich ist.

Man kann sonach den eigentlichen Kermes als ein wasserhaltiges Oxydchlorid betrachten, das etwas Natron enthält, oder auch als ein Gemenge von fein zertheiltem was-

serhaltigem Antimonsulphurid und einer Verbindung von Antimonoxyd und Natron.

2072. Der Mineralkermes wird durch die Säuren angegriffen; es bilden sich dann Antimonoxydsalze, während Schwefelwasserstoff fortgeht. Wendet man schwache Salzsäure oder nur saures weinsteinsaures Kali an, so bilden sich zwar auch Antimonoxydsalze, aber es wird dann nur das schon vorhandene Oxyd allein angegriffen. Das Sulphurid wirkt hier nicht ein, es sey denn, daß man sehr viel Säure anwende, oder solche lange damit koche; allein auch in diesem Falle wird nur sehr wenig Sulphurid angegriffen.

Das Ätzkali wirkt lebhaft auf den Kermes und verwandelt ihn in eine gelbe Masse, welche sich bald von selbst in Antimonoxyd oder antimonige Säure verwandelt.

Läßt man kohlensaures Kali auf Schwefelantimon wirken, so erhält man dieselben Resultate, allein die Ausbeute an Kermes ist größer, sowie auch in der Mutterlauge mehr Schwefelantimon zurückgehalten wird. Der erhaltene Kermes ist minder schön. Man beobachtet hierbei übrigens dasselbe Mengenverhältniß, als wie bei Anwendung des kohlensauren Natrons.

2073. Mineralkermes durch kaustische Alkalien. Die Ähnlichkeit der Erscheinungen ließ oft die Produkte mit einander verwechseln, welche von der Einwirkung der Ätzalkalien auf Schwefelantimon und der Reaktion der

keit enthält Kaliüberschuß, Schwefelkalium, welches Schwefelantimon aufgelöst enthält und endlich Antimonoxyd. Da sich viel Schwefelkalium gebildet hat, so fällt beim Erkalten wenig, ja oft gar kein Kermes nieder. Giebt man Salzsäure oder selbst nur Kohlensäure hinzu, so wird das Schwefelkalium zersetzt und dadurch das Schwefelantimon frei, welches als braunrothes kermesähnliches Pulver niederfällt. Der entstehende Schwefelwasserstoff zersetzt das aufgelöste Antimonoxyd und erzeugt damit ein neues Quantum Schwefelantimon.

Bleibt die Flüssigkeit eine Zeit lang der Luft ausgesetzt, so verwandelt sich das vorhandene Antimonoxyd in antimonige Säure. Diese veranlaßt dann wieder durch ihre Reaktion auf den Schwefelwasserstoff die Bildung von Doppelt-Schwefelantimon, und dadurch entsteht dann Goldschwefel. Ein Theil dieses Produktes bildet sich auch in Folge der Umwandlung des Einfachschwefelkaliums in Polysulphurid durch die Luft.

2074. Die Produkte variiren sehr, wenn man das quantitative Verhältniß der reagirenden Stoffe ändert. Wendet man zuviel Kali an, so erzeugt sich kein Kermes, denn der gelbe Rückstand ist nur Oxydsulphurid. Beim Erkalten fällt aus der Flüssigkeit zuweilen ein Theil desselben gelben Pulvers nieder. Nur erst wenn man Säure hinzugiebt fällt ein braunrothes, wasserhaltiges Sulphurid und dann Goldschwefel nieder. Bei viel überschüssigem Kali erhielte man ohne Zweifel auch Antimonoxyd und antimonige Säure mit Kali verbunden, und es würde sich dann nur Schwefelkalium auflösen, indem das Schwefelantimon vollständig zersetzt werden würde.

Das Ätzkali eignet sich also nicht zur Bereitung von Kermes, wenigstens muß man nur so viel anwenden, daß Überschuß von Schwefelantimon vorhanden ist, und mit viel Wasser operiren. Gewöhnlich nimmt man 2 Thl. Schwefelantimon, 1 Thl. Ätzkali und 30 Thl. Wasser.

Das Ätznatron verhält sich ganz auf dieselbe Weise.

2075. Kermes auf trocknem Wege. Die Alkalien reagiren in höherer Temperatur wieder anders auf das Schwefelantimon. Es bildet sich kein Antimonoxyd mehr,

wohl aber antimonige Säure. Man darf wohl annehmen, daß das anfangs erzeugte Oxyd, sich bei steigender Temperatur in antimonige Säure verwandelt. Charakteristisch für diese Reaktion ist aber, daß ein Theil Schwefelantimon in Metall verwandelt wird.

Glüht man kohlensaures Kali und Schwefelantimon in einem Tiegel, so erhält man ein sehr flüssiges Produkt, welches nach dem Erkalten sich als starre grünlich gelbliche Masse darstellt, in der man einen Antimonkönig findet. Die Masse enthält Schwefelkalium, worin Schwefelantimon, antimonigsaures Kali und ein sich nicht immer gleich bleibender Überschuß von kohlensaurem Kali aufgelöst ist. Kocht man dieselbe mit Wasser, so wird sie davon zum Theil aufgelöst. Die Auflösung enthält kohlensaures Kali, Schwefelkalium und einen Theil Schwefelantimon mit basisch-antimonigsaurem Kali. Es bleibt ein Rückstand, aus Schwefelkalium und saurem antimonigsaurem Kali bestehend.

Filtrirt man die kochende Auflösung, so erhält man beim Erkalten bisweilen einen Kermes von sehr schmutziger Farbe. Durch Säuren wird anfangs ein ähnlicher Niederschlag daraus gefällt, zuletzt aber entsteht Doppelt- oder selbst Dritthalb-Sulphurid, welche sowohl von der vorhandenen antimonigen Säure als auch von dem Kaliumpolysulphurid herrühren, das durch die Einwirkung der Luft entstand.

:ch Abtreten des Schwefels in Doppelt- oder Dritthalb-
ılphurid umändert. *)

;odschwefelantimon. (Iodo-sulfure d'antimoine.)

2077 Henry und Garot stellten dieses Produkt
r, indem sie gleiche Theile Jod und Schwefelantimon zu-

*) Man nehme 2 Thl. Schwefelantimon, 3 Thl. Schwefel und 6 Thl. gereinigte Pottasche und schmelze dieses Gemenge im Tiegel bis es ruhig fließt; hierauf wird es ausgegossen, zerstoßen und mit Wasser ausgekocht; aus der filtrirten Lauge fällt dann bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure der Goldschwefel nieder.

Soll der Goldschwefel auf nassem Wege bereitet werden, so nehme man gleiche Theile Schwefelantimon und Schwefel und löse sie durch Kochen in einer hinreichenden Menge Ätzkali- oder Natron-Lauge auf und fälle nachher aus der klaren Auflösung durch verdünnte Säuren den Goldschwefel. Dieser muß mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen und dann im Schatten bei einer Temperatur von höchstens 25° C getrocknet werden.

Der Goldschwefel muß ein feines, feurig orangegelbes, geruch- und geschmackloses Pulver seyn. In einer Glasröhre erhitzt, zerfällt er in Schwefel und schwarzes Schwefelantimon. An der Luft erhitzt, verbrennt er und hinterläßt Antimonoxyd und antimonige Säure. In Ätzkali löst er sich auf, ebenso in kochender Salzsäure unter Ausscheidung von Schwefel. An kochendes Wasser darf dieses Präparat keine salzigen Theile mehr abgeben.

Nach H. Rose besteht der reine Goldschwefel aus 2 At. Antimon und 5 At. Schwefel und enthält in 100 Thl. 61,59 A. und 38,41 S. Ein Präparat von so bestimmter, sich stets gleichbleibender Zusammensetzung erhält man jedoch nur, wenn man das von Schlippe entdeckte krystallisirte Schwefelantimon-Schwefelnatrium (antimonschwefliches Schwefelnatrium) durch verdünnte Sauren zersetzt. Dieses Schwefelsalz wird folgendermaßen bereitet: Ein Gemenge von 4 Thl. pulverisirtem Schwefelantimon, 8 Thl wasserfreiem schwefelsaurem Natron und 2 Thl. fein pulverisirter Holzkohle wird in einem bedeckten hessischen Tiegel anfangs schwach, nachher aber stark bis zum Schmelzen erhitzt und dabei öfters umgerührt und so lange geglüht, bis die Masse ruhig fließt. Diese wird nun ausgegossen, nach dem Erkalten pulverisirt und in einem eisernen Kessel in der 4—6fachen Gewichtsmenge kochenden Wassers aufgelöst und dann filtrirt. Sollte die Auflösung noch schwarz erscheinen und so selbst durchs Filter gehen, so fügt man etwa 1/3 vom Gewichte des angewandten Schwefelantimons Schwefel hinzu und kocht sie damit. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit eingedampft und läßt während dieser Operation zuweilen etwas Kermes fallen, den man durch Filtriren abscheidet. Die abgedampfte Lauge liefert ungefähr 9 Thl. krystallisirtes Schwefelantimon-Schwefelnatrium, welches, durch Säuren zersetzt, den reinen Goldschwefel giebt. (S. Bucholz Theorie und Praxis der pharmazeutisch-chemischen Arbeiten umgearbeitet von Döbereiner.) A. d. E.

sammenrieben. Die anfangs schwärzliche Farbe des Gemenges geht bald in Rothbraun über. Beim Erhitzen bildet es rothe Dämpfe, welche sich wieder in rothe Blättchen verdichten. Es enthält 2 At. Antimon 23,2, 6 At. Jod 67,9 und 3 At. Schwefel 8,9.

Diese ganz eigenthümliche Verbindung ist den Oxydchloriden anzureihen. Man könnte auch annehmen, daß das Jod als Hydriodsäure vorhanden wäre und so ein iodwasserstoffsaures Sulphurid bilde. Der bei der Bereitung erhaltene Rückstand scheint darauf hinzudeuten, daß Wasser zersetzt und Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Die Verbindung ist sehr leicht schmelzbar und flüchtig. Sie zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur und verliert dann ihr Jod. Mit Wasser liefert sie Salzsäure, Antimonoxyd und Schwefel. Sie schmeckt widrig und stechend. Die Alkalien und Säuren wirken darauf ein, wie auf einfache Gemenge von Jod, Schwefel und Antimon. Durch Chlor werden sie in Chloride von Jod, von Schwefel und von Antimon verwandelt.

Selenantimon. (Seleniure d'antimoine.)

2078. Das Selen verbindet sich mit dem Antimon leicht zu einer metallähnlichen im Bruche krystallinischen Masse. Das Antimonoxyd verhält sich zu diesem Selenid wie zu dem Sulphurid und bildet damit eine bräunlichgelbe, durchscheinende, glasartige Masse, die dem Spießglanzglase sehr ähnlich ist.

Das Eisen, Zink und Zinn fällen metallisches Antimon als feines Pulver daraus, welches zuweilen sich leicht von selbst entzündet.

Die Weinsteinsäure schützt die Antimonoxydauflösungen sowohl gegen die Reaction des Wassers, sowie gegen die der Alkalien. Die letzteren fällen die einfachen Auflösungen, machen das Hydrat frei und lösen es dann wieder auf, wenn sie im Überschusse zugefügt werden. Auch die kohlensauren Alkalien fällen Oxydhydrat.

2080. Schwefelsaures Antimonoxyd. (Sulfate d'antimoine) Man wendet es zuweilen bei der Bereitung des Brechweinsteins an. Um es darzustellen erhitzt man pulverisirtes Antimon mit überschüssiger Schwefelsäure. Beide reagiren heftig auf einander: es entbindet sich viel schweflichte Säure und das Antimon verwandelt sich in ein gelblich graues Pulver, welches durch Abwaschen von der überschüssigen Säure befreit werden kann. Nach Sonbeiran ist dieses drittel-schwefelsaure Antimonoxyd aus 1 At. der erstern und 1 At. der letztern zusammengesetzt und hat in 100 Thl. 20 S. und 80 A.

2081. Arsenikfaures Antimonoxyd. (Arséniate d'antimoine.) Die Arsenikfäure verbindet sich mit dem Antimonoxyd zu einem weißen unauflöslichen Salz. Auf nassem Wege zubereitet ist es etwas in Salpetersäure auflöslich, löst sich aber vollkommen in konzentrirter kochender Salzsäure auf. Nach dem Glühen ist das Salz in diesen Säuren unauflöslich; durch Kali wird es auf trocknem Wege vollständig zersetzt.

Antimonsaure Salze. (Antimoniates.)

2082. Alle sauren antimonsauren Salze sind unlöslich; von den neutralen antimonsauren Salzen sind das Kali- und Natronsalz ziemlich auflöslich, dagegen löst sich das Kalksalz nicht vollständig auf.

Im Feuer verlieren die antimonsauren Salze anfangs ihr Wasser und erleiden dann eine merkwürdige Veränderung. Berzelius fand nämlich schon im Jahre 1813, daß die stark erhitzten antimonsauren Salze, selbst bei abgehaltener

[illegible] Farbe verändern. Ihr Ge[illegible]
[illegible]rem sie weder etwas aufnehmen
[illegible]glühen wurden sie durch Sch[illegible]
[illegible]ten dagegen lösen sie sich unver[illegible]
[illegible] Berzelius diese Erscheinung
[illegible] Alkalien und Erden, noch in
[illegible]rm Mangan beobachten konnte, so
[illegible]mals, daß dieselbe ihren Grund da[illegible]
[illegible]he Gemische seyen, während die übri[illegible]
[illegible] darstellten, welche sich erst im Momente
[illegible] mit einander verbinden. Da man aber
[illegible] mehrere ähnliche Erscheinungen beob[illegible]
[illegible]n zuletzt gezwungen, anzunehmen, daß
[illegible] welche bei gleicher quantitativer Zusam[illegible]
[illegible]rschiedene Eigenschaften besitzen, die Theil[illegible]
[illegible] im Innern der Masse verschieden geordnet
[illegible] Man nannte solche Verbindungen isome[illegible]
[illegible]er.

[illegible] neutralen antimonsauren Salzen enthält die
[illegible]mal mehr Sauerstoff als die Basis. Die auf[illegible]
[illegible]timonsauren Salze werden durch die schwächsten
[illegible]gezt, denn sogar die Kohlensäure fallet die Anti[illegible]
[illegible] Bringt man mit diesen Auflösungen Kalk- Ba[illegible]
[illegible] Strontianwasser zusammen, so bildet sich ein star[illegible]
[illegible]er Niederschlag von antimonsauren alkalischen Erden.

aufzuweisen hat. Berzelius stellte Untersuchungen darüber an.

Glüht man 1 Thl. Antimon und 6 Thl. Salpeter so stark, daß die Hitze dem Schmelzpunkte des Silbers gleichkommt, so erhält man einen Rückstand, bestehend aus saurem antimonsaurem Kali und aus salpetrichtsaurem Kali. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser wird das letztere Salz weggeschafft und das saure antimonsaure Kali bleibt dann als Rückstand. Dieses besteht aus 1 At. Kali und 2 At. Antimonsäure oder in 100 Thl. aus 12,25 K. und 87,75 A.

Durch kochendes Wasser verwandelt sich diese Verbindung in neutrales auflösliches und sehr saures unauflösliches antimonsaures Salz, welches letztere als weißes Pulver zu Boden fällt.

Das Neutralsalz wird durch Abdampfen in eine halbdurchscheinende Masse verwandelt, die beim Austrocknen bersten und undurchsichtig wird. In kaltem Wasser löst sich diese schwierig, im heißen dagegen leicht auf. Dieses Salz enthält gleich viel Atome von jedem seiner Bestandtheile und in 100 Thl. 21,8 Kali und 78,2 Antimonsäure.

Ehedem hieß man die durch Verpuffung des Antimons mit Salpeter erhaltene Masse: nicht ausgewaschenes schweißtreibendes Spießglanz (Antimonium diaphoreticum non ablutum); das weiße ausgesüßte Pulver dagegen erhielt den Namen ausgewaschenes schweißtreibendes Spießglanz (Antimonium diaphoreticum ablutum). Man hat Grund anzunehmen, daß dieses Präparat immer auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Zwar sollen nach den alten Vorschriften 3 Thl. Salpeter auf 1 Thl. Antimon genommen werden, allein es ist dieß immer noch mehr Salpeter als man braucht. Zwei Theile Salpeter würden gewiß hinreichen.

Bringt man antimonsaures Kali mit einer Säure zusammen, so wird wasserhaltige Antimonsäure daraus abgeschieden; diese hieß ehemals Spießglanzweiß (ceruse d'antimoine) oder Perlmaterie (matière perlée de Kerkringius).

Luft plötzlich erglühen und ihre Farb[illegible] (Antimoniate de
wicht bleibt jedoch dasselbe, indem [illegible]er unlösliches Pulver,
noch abgeben. Vor diesem Er[illegible] Baryt entzogen werden
säure zersetzt, nach dem Glüh[illegible]
ändert in derselben auf. T[illegible] (Antimoniate de chaux).
weder in den antimons[illegible]kali in Chlorcalcium, so bil-
dem Blei und antimons[illegible]rschlag, der sich nach einigen
glaubte Gay-Lussa[illegible]es, stark am Glase adhärirendes
in hätte, daß diese [illegible]
gen nur bloße Ge[illegible]ures Zink (Antimoniate de
des Erglühens [illegible]was im Wasser auflöslich und setzt
in der neust[illegible]Glase fest. Im Feuer verliert es Was-
achtete, so [illegible]er dem Löthrohr auf der Kohle wird es
in Verbir[illegible]
mensetzu[illegible]ures Manganoxydul (Antimo-
chen k[illegible]oxide de manganèse). Dieses Salz
seyn[illegible]was im Wasser löslich; an der Luft verän-
rif[illegible]weder im trocknen noch feuchten Zustande. Er-
[illegible] grau, und heftig geglüht zuletzt weiß.
[illegible]nensaures Eisenoxydul. (Antimoniate
[illegible]oxide de fer.) Es ist weiß und erhält sich un-
[illegible] so lang es mit Flüssigkeit bedeckt ist. Beim Trock-
[illegible] es gelblich grau und durch Glühen entläßt es Was-
[illegible] wird zuletzt roth. Mit dem Löthrohre auf Kohle be-
[illegible]deit, reduzirt sich das Antimon und verflüchtigt sich.

ures Blei (Antimoniate de plomb).
lei giebt mit antimonsaurem Kali einen
vollkommen löslichen Niederschlag; beim
as Salz noch weiß, wird aber durch Er-
vor dem Löthrohr auf Kohle zu Bleiantimon

Antimonsaures Quecksilber (Antimo-
de mercure.) Gießt man antimonsaures Kali
ine Auflösung von Ätzsublimat, so erhält man anfäng-
ich keinen Niederschlag, allein nach einiger Zeit trübt sich
das Gemenge und es bildet sich ein gelblich grauer Präzi-
pitat.

Antimonichtsaure Salze. (Antimonites.)

2087. Die Verbindungen der antimonichten Säure mit den Basen haben viele Ähnlichkeit mit den antimonsauren Salzen. Auch sie erglühen plötzlich beim Erhitzen.

Die meisten erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man antimonigsaures Kali durch andere Salze zersetzt. In den neutralen antimonigsauren Salzen enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als die Basis.

2088. Antimonigsaures Kali. (Antimonite de potasse.) Um dieses Salz darzustellen, glüht man ein Gemenge von Kali und antimoniger Säure und wäscht dann die Masse mit kaltem Wasser um den Kaliüberschuß zu entfernen. Kocht man den Rückstand mit Wasser, so zersetzt sich derselbe in unlösliches antimonichtsaures Kali und in ein lösliches Neutralsalz. Letzteres ist farblos, schmeckt styptisch und reagirt alkalisch; es enthält 23 Kali und 77 antimonichte Säure.

Animonichtsaurer Baryt (Antimonite de baryte). Er ist im Wasser wenig löslich und an der Luft unveränderlich. Man erhält ihn durch Vermengen einer kochenden Auflösung von antimonichtsaurem Kali mit einer kochenden Chlorbariumauflösung. Der antimonichtsaure Baryt krystallisirt beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden Nadeln.

Antimonsaurer Baryt (Antimoniate de baryte.) Es ist ein weißes im Wasser unlösliches Pulver, welchem durch Salpetersäure aller Baryt entzogen werden kann.

Antimonsaurer Kalk (Antimoniate de chaux). Tröpfelt man antimonsaures Kali in Chlorcalcium, so bildet sich ein bleibender Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in ein krystallinisches, stark am Glase adhärirendes Pulver verwandelt.

2084. **Antimonsaures Zink** (Antimoniate de Zinc.) Es ist weiß, etwas im Wasser auflöslich und setzt sich krystallinisch am Glase fest. Im Feuer verliert es Wasser und wird gelb; vor dem Löthrohr auf der Kohle wird es nicht reduzirt.

Antimonsaures Manganoxydul (Antimoniate de protoxide de manganèse). Dieses Salz ist weiß und etwas im Wasser löslich; an der Luft verändert es sich weder im trocknen noch feuchten Zustande. Erhitzt wird es grau, und heftig geglüht zuletzt weiß.

Antimonsaures Eisenoxydul (Antimoniate de protoxide de fer.) Es ist weiß und erhält sich unverändert, so lang es mit Flüssigkeit bedeckt ist. Beim Trocknen wird es gelblich grau und durch Glühen entläßt es Wasser und wird zuletzt roth. Mit dem Löthrohre auf Kohle behandelt, reduzirt sich das Antimon und verflüchtigt sich.

Antimonsaures Blei (Antimoniate de plomb). Das salpetersaure Blei giebt mit antimonsaurem Kali einen weißen im Wasser vollkommen löslichen Niederschlag; beim Trocknen bleibt das Salz noch weiß, wird aber durch Erhitzen gelb und vor dem Löthrohr auf Kohle zu Bleiantimon reduzirt.

2086. Antimonsaures Quecksilber (Antimoniate de mercure.) Gießt man antimonsaures Kali in eine Auflösung von Ätzsublimat, so erhält man anfänglich keinen Niederschlag, allein nach einiger Zeit trübt sich das Gemenge und es bildet sich ein gelblich grauer Präzipitat.

Antimonichtsaure Salze. (Antimonites.)

2087. Die Verbindungen der antimonichten Säure mit den Basen haben viele Ähnlichkeit mit den antimonsauren Salzen. Auch sie erglühen plötzlich beim Erhitzen.

Die meisten erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man antimonigsaures Kali durch andere Salze ersetzt. In den neutralen antimonigsauren Salzen enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als die Basis.

2088. Antimonigsaures Kali (Antimonite de potasse.) Um dieses Salz darzustellen, glüht man ein Gemenge von Kali und antimoniger Säure und wäscht dann die Masse mit kaltem Wasser um den Kaliüberschuß zu entfernen. Kocht man den Rückstand mit Wasser, so zersetzt sich derselbe in unlösliches antimonichtsaures Kali und in ein lösliches Neutralsalz. Letzteres ist farblos, schmeckt styptisch und reagirt alkalisch; es enthält 23 Kali und 77 antimonichte Säure.

Animonichtsaurer Baryt (Antimonite de baryte). Er ist im Wasser wenig löslich und an der Luft unveränderlich. Man erhält ihn durch Vermengen einer kochenden Auflösung von antimonichtsaurem Kali mit einer kochenden Chlorbariumauflösung. Der antimonichtsaure Baryt krystallisirt beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden Nadeln.

Antimonichtsaurer Kalk (Antimonite de chaux). Er ist ein weißes krystallinisches und im Wasser schwer lösliches Pulver.

2089. **Antimonichtsaures Mangan, Eisen und Zink (Antimoniates de manganèse, de fer et de Zinc.)** Sie sind den antimonsauren Salzen sehr ähnlich, aber im Wasser leichter löslich als diese.

Antimonichtsaures Kobalt. Es ist leichter in Wasser auflöslich als das antimonsaure Salz, allein nicht krystallisirbar; filtrirt und getrocknet erscheint es als eine blaßrothe erdige Masse. Erhitzt wird es olivengrün und entläßt sein Wasser.

2090. **Antimonichtsaures Blei (Antimonite de plomb).** Es gleicht ganz dem antimonsauren Blei.

Antimonichtsaures Kupfer (Antimonite de cuivre). Es ist grasgrün und wird in der Hitze pistaziengrün. Basisches antimonichtsaures Kali bildet mit neutralen Kupferauflösungen einen Niederschlag, der dem arsenichtsauren Kupfer ganz ähnlich ist. Im Feuer färbt sich derselbe dunkelbraun, zerrieben aber erscheint er gräulich grün.

Antimonlegirungen.

2091. Das Antimon kann sich mit allen übrigen Me-

2092. Spießglanz und Kalium. Vauquelin fand zuerst, daß Antimon, welches mit alkalischen Flußmitteln reduzirt worden, die Eigenschaft besitzt, das Wasser zu zersetzen und Wasserstoff daraus zu entbinden. Wird Antimon mit Kali und Kohle geglüht, so entsteht fast immer eine Legirung von Antimon und Kalium. Diese Legirung aber kann mehr oder weniger Kalium enthalten. Zuweilen enthält es so viel, daß es sich von selbst entzündet, wenn es mit feuchter Luft oder feuchtem Papier in Berührung kommt. Die entzündliche oder pyrophorische Eigenschaft wird allgemein erhöht, wenn man bei der Reduktion Kohle im Überschuß nimmt, wodurch dann die Legirung sehr porös wird.

Geoffroy erhielt ein sehr entzündliches Produkt, indem er bei nicht allzuhoher Temperatur 1 Thl. Antimonsäure mit 3 Thl. schwarzer Seife glühte. Man giebt dasselbe nach und nach in einen rothglühenden Tiegel. Es bläht sich auf und entzündet sich. Sobald das Gemenge zu brennen aufhört, bedeckt man den Tiegel und verstärkt das Feuer bis derselbe hellroth glüht. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel eine schwarze, gleichartige poröse Masse, in der man jedoch keine Metallspur entdeckt. Öffnet man den Tiegel, so wird die Masse in Form einer Feuergarbe herausgeworfen indem sie glühende Kügelchen nach allen Seiten hinausschleudert. Tritt diese Erscheinung nicht von selbst ein, so kann sie durch einen Wassertropfen leicht hervorgerufen werden.

Serullas untersuchte diese Legirungen in der letzten Zeit und wandte sehr einfache Methoden zur Darstellung derselben an. Er stellte so leicht detonirbare Gemische dar, daß man dieselben zur Entzündung des Pulvers unter Wasser anwenden könnte: Die vollkommen geschmolzenen und von Kohle ganz befreiten Kaliumlegirungen können das Kalium in vielen Fällen ersetzen und verdienen deshalb von den Chemikern beachtet zu werden.

2093. Wird Brechweinstein stark erhitzt, so reduzirt sich das Antimon, es bildet sich kohlensaures Kali und Kohle

ist im Überschusse vorhanden. Setzt man dieses Gemenge nun einer starken Glühhitze aus, so bildet sich eine mit Kohle gemengte Legirung von Kalium und Antimon. Will man diese Masse zu einem Könige zusammenschmelzen, so zerstört man einen Theil der Kohle durch Rösten an der Luft oder fügt ein Sechstel vom Gewichte des Brechweinsteins Salpeter hinzu; durch Glühen wird das Gemenge dann in eine wohl geschmolzene Legirung von Kalium und Antimon verwandelt.

Nimmt man Antimonmetall und Weinstein, der so lange kalzinirt worden, bis er die Hälfte seines Gewichtes verloren hat, und glüht man beide zu gleichen Theilen gemengt stark roth, so erhält man eine geschmolzene Legirung; diese ist dem Antimon ähnlich, ist schwärzlich grau, minder spröde und zersetzt das Wasser unter Entbindung von Wasserstoff. In feuchter Luft brennt dieselbe, und sprüht bisweilen Funken. Das Quecksilber zersetzt diese Legirung, indem es sich mit dem Kalium verbindet.

2094. Mengt man Kohle mit der zu glühenden Masse, so wird das Produkt sehr pyrophorisch und entzündet sich schon an der Luft mit Detonation. Man muß aus Vorsicht den Tiegel nicht eher öffnen als bis er erkaltet ist, weil sonst die Detonation Gefahr bringen könnte.

Um dieses Produkt darzustellen mengt man 75 Thl.

ruß zusammen geglüht, geben ein äußerst detonirendes Produkt.

Antimon und Natrium. Diese Legirungen werden auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden bereitet, indem man kohlensaures Natron, Kohle und Antimon zusammen im Feuer behandelt.

2095. Antimon und Eisen. Diese Legirung ist sehr spröde, hart, weiß und etwas magnetisch. Man erhält dieselbe, wenn man Antimon im Überschusse mit Eisen einer hohen Temperatur aussetzt; es bildet sich ein schmelzbares Metallgemisch von 1 At. oder 70 Thl. Antimon und 1 At. oder 30 Thl. Eisen. Nimmt man mehr Eisen, so wird die Legirung dadurch noch härter und zeigt dann eine bemerkenswerthe Eigenschaft; sie giebt nämlich Funken, wenn sie stark angefeilt wird. Reaumür, welcher diese sonderbare Thatsache zuerst beobachtete, erzeugte seine Legirung mit zwei Theilen Eisen und einen Theil Antimon.

Die ältern Chemiker reduzirten häufig das Schwefelantimon durch Eisen; dadurch erhielten sie eisenhaltiges Antimon, welches sie wieder mit Salpeter verpufften und ein Präparat erhielten, welches aus antimonsaurem Kali und Eisenoxyd bestand. Es war unter dem Namen von Antihecticum Poterii bekannt.

Antimon und Zink. Diese Legirung ist spröde, stahlgrau, hart und sehr brennbar.

2096. Antimon und Zinn. Es ist der zinnhaltige Spießglanzkönig der Alten. Diese Legirung ist silberweiß, sehr spröde und behält ihre Politur in der Luft sehr gut. Enthält sie wenig Antimon, so ist sie noch ziemlich dehnbar und läßt sich in dünne Platten auswalzen. Die zum Notenstich angewendeten sind ungefähr eine Linie dick. Man wendet eine andere Legirung zu Löffeln an, sie ist aber spröder und enthält mehr Antimon. Diese Legirungen sind ganz unschädlich, denn das Antimon kann sich in den Säuren nicht auflösen, so lange Zinn damit verbunden ist. *)

*) Die Zinngießer bedienen sich des Antimons, um das Zinn zu härten. A. u. E.

Verpufft man das Antimonzinn mit Salpeter, so erhält man ein Gemenge von antimon- und zinnsaurem Kali, welches unter dem Namen von zinnhaltigem, schweißtreibenden Spießglanz bekannt ist.

Analyse antimonhaltiger Körper.

2097. Man bestimmt das Antimon bei Analysen quantitativ theils als antimonige Säure, selten aber als Schwefelantimon. Besser ist es, letzteres durch Wasserstoff zu reduziren und das erhaltene Metall zu wägen. Wägt man das Schwefelantimon, so muß es zuvor scharf getrocknet werden, weil es sehr hygrometrisch ist. Auch als Oxydchlorid oder Algarothpulver kann man das Antimon quantitativ bestimmen. Bei genauen Versuchen ist es jedoch immer besser diese Antimonverbindungen durch Wasserstoff zu Metall zu reduziren.

Die Anwesenheit des Antimons macht die Analysen keineswegs schwierig. Die Oxyde und Sulphuride werden durch Wasserstoff reduzirt und im ersten Falle das erzeugte Wasser durch Chlorcalcium und im zweiten der entstehende Schwefelwasserstoff durch saures essigsaures Blei absorbirt.

2098. Die Chloride, Bromide und Antimonsalze werden mit weinsteinsäurehaltigem Wasser versetzt, wodurch die Antimonoxyde auflöslich werden. Hierauf läßt man Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit streichen, sammelt das erzeugte Schwefelantimon und zerlegt es durch Wasserstoff.

früher gezeigt, daß man die Fällbarkeit des Antimonchlorides durch Wasser nicht anwenden kann, weil ein Gemenge von Zinnchlorid und Antimonchlorid durch Wasser dergestalt zersetzt wird, daß sowohl Oxydchlorid von Antimon als auch von Zinn niederfällt, weil die an sich zwar sehr schwache Reaktion des Wassers auf das Zinnchlorid sehr durch die Anwesenheit des Antimonchlorides begünstigt wird.

Chaudet gab ein genaues, obschon etwas langwieriges Verfahren zur Trennung beider Metalle an. Man schmelzt nämlich die Legirung unter Kohlen mit so viel Zinn zusammen, daß wenigstens 20 Thl. Zinn auf 1 Thl. Antimon vorhanden ist. Man verwandelt die erhaltene Legirung durch Walzen oder Schlagen in dünnen Blättern und kocht diese nun ein paar Stunden lang mit überschüssiger Salzsäure. Dadurch wird das Zinn aufgelöst und das Antimon bleibt in Pulverform zurück. Dieses setzt sich ab, wird ausgesüßt und gewogen. Die Anwesenheit von Blei soll nach Chaudet diese Reaktion nicht ändern; übrigens kann dieses Metall auch besonders bestimmt werden, weil es sich in der Salpetersäure leicht auflöst, während das Antimon als antimonige Säure nicht von dieser Säure aufgenommen wird. Die Auflösung wird dann durch Schwefelsäure gefällt.

Gay-Lussac wendet eine einfachere Methode an. Er löst die Legirung in Salzsäure auf und giebt nach und nach etwas Salpetersäure hinzu, um die Auflösung des Antimons zu beschleunigen. In die Auflösung, die einen Salzsäureüberschuß haben muß, stellt man ein Zinnblech, welches sich bald mit Antimon bedeckt, weil dieses dadurch als schwarzes metallisches Pulver heraus gefällt wird. Die Fällung wird beschleunigt, wenn man den Kolben im Wasserbade erhitzt. Das gefällte Antimon muß gewaschen, getrocknet und gewogen werden. Hätte man statt einer Legirung eine Auflösung beider Metalle in Salzsäure zu analysiren, so müßte man mit der Flüssigkeit zwei Operationen vornehmen. Erstens einen Theil derselben durch Zinn fällen, um den Antimongehalt zu bestimmen, und zweitens aus einem andern Theil durch Zink beide Metalle zugleich niedergeschlagen. Zieht man die erhaltene Antimonmenge von dem Gewichte

Capitel XV.

Chrom. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Chrom.

(Synon. Lat. Chromium. Franz. Chrôme.)

2102. Dieses Metall wurde im Jahre 1797 durch Vauquelin im natürlichen chromsauren Blei oder rothen Bleierz von Sibirien entdeckt. Später fand man es auch im Chromeisenstein aus dem Vardepartement. Da dieser in größern Massen vorkommt, so eignet er sich ganz zur technischen Anwendung. Seitdem entdeckte man diese Miner auch in Amerika, Steyermark und Norwegen.

Das Chrom bildet viele gefärbte Verbindungen, von denen mehrere eine äußerst nützliche Anwendung in den Künsten fanden. Das chromsaure Blei liefert ein treffliches Gelb für die Maler und Kattundrucker. Das Chromoxyd giebt

Säuren im konzentrirtsten Zustand und kochend, wie Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure greifen es nur schwer an.

Auf trocknem Wege wirken dagegen die Alkalien leicht darauf ein, wenn zugleich Sauerstoff damit in Berührung ist. Man wendet zu dem Ende gewöhnlich die kohlensauren oder salpetersauren Alkalien an; auch die chlorsauren oxydiren es leicht. Es bildet dann Chromsäure und chromsaure Salze, indem es den Sauerstoff der Luft oder den der Säuern aus den angewandten Salzen absorbirt.

Man kann dieses Metall nur schwierig rein darstellen. Erhitzt man nämlich Chromoxyd, welches fest in einen kohlengefütterten Tiegel gestampft worden, so findet man nur da etwas metallisches Chrom, wo das Oxyd die Kohle berührte; um es daher zu reduziren muß man es mit Kohle mengen. Das passendste Verhältniß ist 10—12 Proz. Kohle auf 100 Thl. Oxyd. Allein man erhält dann immer nur entweder ein Gemenge von Metall und Kohle oder auch Kohlenchrom.

Das Chrom findet sich oxydirt im Smaragd, Diallag, Serpentin, Rubin und Pyrop. Man kennt ferner zwei natürliche Chromeisenerze, das chromsaure Blei (rothes Bleierz), das Doppelsalz von chromsaurem Kupfer und Blei (Vauquelinit), und von chromsaurer Magnesia und Thonerde. Auch im Meteoreisen will man Chrom gefunden haben.

Man erkennt dieses Metall leicht an der grünen Farbe, welche es, vor dem Löthrohre behandelt, den Flüssen ertheilt; da aber beigemengte andere Substanzen die schöne Farbe dieser Glasflüsse verändern können, so ist es besser die Probe mit Alkalien vor dem Löthrohre oder im Tiegel zu machen. Man erhält dann durch Auflösung der geglühten Masse eine stark gelbe Flüssigkeit.

Chromoxydul. (Protoxide de Chrôme.)

2403. Dieses Oxyd ist schön grün und zwar um so dunkler, je stärker es bei seiner Darstellung geglüht worden; zuweilen es ist es auch blaulich. Es kann nur äußerst schwer

...als Hydrat erscheint es ..., wenn man dessen Salze

... von Säuren fast gar nicht ...ydrat sehr leicht löslich. Das ...ch in Alkalien nicht auf, wah... ...n ebenfalls leicht auflöst.

Chrom. P... ...duzirt es nicht, der Kohlenstoff aber ...mperatur. Der Schwefel wirkt nicht ...weselkohlenstoffdämpfe dagegen verwan... ...chrom.

(Sy... ...Wege lösen die Alkalien etwas Oxydhydrat ... Verbindung ist so schwach, daß schon Sied... ...er zersetzt.

Ba... ...Rothglut verwandeln die Alkalien und ihre Bl... ...Chromoxyd in Säure und bilden sonach chrom... ir... ...ze. Wenn die alkalischen Salze durch ihre Saure ...ere Oxydation bewirken, so geschieht sie durch die ... allein nur durch Mitwirkung der Luft. Die alka... ...n Erden wirken auf gleiche Weise.

Wird das Oxyd mit kieselsauren und borsauren Sal... ...n erhitzt, so färbt es diese smaragdgrün; häufig löst es ...h aber in jenen gar nicht auf. Es zeigt sich dieß oft ...beim Einbrennen auf Porzellan, ja selbst im Scharffeuer.

das Chromoxyd bis zum Rothglühen, so eine Feuerscheinung, ohne daß jedoch eine tische Veränderung damit vorginge. Es wird unlöslich in Säuren. Um ihm diese Löslichkeit geben, muß man es mit konzentrirter Schwefel- hitzen.

Das Chromoxydul spielt sowohl die Rolle einer Basis auch einer Säure, und verhält sich überhaupt in vielen len wie das Eisenoxyd. Es enthält 2 At. Chrom = 705,6 3 At. Sauerstoff = 300 oder in 100 Thl. 70,11 Chr. 29,89 S.

Das Chromoxydul kann auf mehrfache Weise darge- t werden; immerhin aber gründen sich diese Bereitungs- n auf die Reduktion der Säure in Oxydul.

2104. Glüht man chromsaures Quecksilberoxydul, so bt als Rückstand schönes Chromoxydul und es entbindet Quecksilber und Sauerstoff. Auf diese Weise bereitet mt das Oxyd theuer zu stehen, allein in Porzellanfabri- zieht man diese Methode doch vor. Man erhält dadurch h nicht immer ein gleiches Produkt, denn bald ist es lu grün, bald spielt es mehr oder weniger in's Braune.

Man bereitet das chromsaure Quecksilberoxydul durch lent einer Auflösung von etwas saurem salpetersaurem ecksilberoxydul mittelst einer Lösung von chromsaurem i, welche so weit verdünnt worden, daß sie nur 8—10° aumé zeigt. Man gießt das chromsaure Salz nach und h in den Quecksilbersalpeter und läßt zuletzt einen Über- ß von diesem; dadurch erhält man das chromsaure Queck- er ganz rein.

Giebt man dagegen zum Quecksilbersalz einen Über- ß von chromsaurem Kali, so erhält man zugleich auch isch salpetersaures Quecksilber nebst etwas mangansaurem ecksilber. Das erstere rührt von der Reaktion des Was- s auf das Quecksilbersalz her; das mangansaure Salz r entsteht vom Mangan, welches gewöhnlich in dem Chrom- n vorhanden ist und bei der Behandlung desselben mit Sal- er dessen Bildung veranlaßt. Indem man dem Queck-

geschmolzen und reduzirt werden. Als Hydrat erscheint es graulich-grün. Man erhält dasselbe, wenn man dessen Salze durch Ammoniak zersetzt.

Das geglühte Oxyd wird von Säuren fast gar nicht angegriffen; dagegen ist das Hydrat sehr leicht löslich. Das wasserfreie Oxyd löst sich auch in Alkalien nicht auf, während das Hydrat sich darin ebenfalls leicht auflöst.

Der Wasserstoff reduzirt es nicht, der Kohlenstoff aber nur bei sehr hoher Temperatur. Der Schwefel wirkt nicht darauf ein, die Schwefelkohlenstoffdämpfe dagegen verwandeln es in Schwefelchrom.

Auf nassem Wege lösen die Alkalien etwas Oxydhydrat auf, allein die Verbindung ist so schwach, daß schon Siedhitze sie wieder zersetzt.

In der Rothglut verwandeln die Alkalien und ihre Salze das Chromoxyd in Säure und bilden sonach chromsaure Salze. Wenn die alkalischen Salze durch ihre Säure diese höhere Oxydation bewirken, so geschieht sie durch die Alkalien, allein nur durch Mitwirkung der Luft. Die alkalischen Erden wirken auf gleiche Weise.

Wird das Oxyd mit kieselsauren und borsauren Salzen erhitzt, so färbt es diese smaragdgrün; häufig löst es sich aber in jenen gar nicht auf. Es zeigt sich dieß oft beim Einbrennen auf Porzellan, ja selbst im Scharffener.

Erhitzt man das Chromoxyd bis zum Rothglühen, so
gt sich plötzlich eine Feuerscheinung, ohne daß jedoch eine
ondere chemische Veränderung damit vorginge. Es wird
urch nur unlöslich in Säuren. Um ihm diese Löslichkeit
eder zu geben, muß man es mit konzentrirter Schwefel-
re erhitzen.

Das Chromoxydul spielt sowohl die Rolle einer Basis
auch einer Säure, und verhält sich überhaupt in vielen
llen wie das Eisenoxyd. Es enthält 2 At. Chrom = 705,6
3 At. Sauerstoff = 300 oder in 100 Thl. 70,11 Chr.
29,89 S.

Das Chromoxydul kann auf mehrfache Weise darge-
lt werden; immerhin aber gründen sich diese Bereitungs-
en auf die Reduktion der Säure in Oxydul.

2104. Glüht man chromsaures Quecksilberoxydul, so
ibt als Rückstand schönes Chromoxydul und es entbindet
Quecksilber und Sauerstoff. Auf diese Weise bereitet
mt das Oxyd theuer zu stehen, allein in Porzellanfabri-
zieht man diese Methode doch vor. Man erhält dadurch
ch nicht immer ein gleiches Produkt, denn bald ist es
ön grün, bald spielt es mehr oder weniger in's Braune.

Man bereitet das chromsaure Quecksilberoxydul durch
llen einer Auflösung von etwas saurem salpetersaurem
ecksilberoxydul mittelst einer Lösung von chromsaurem
li, welche so weit verdünnt worden, daß sie nur 8—10°
aumé zeigt. Man gießt das chromsaure Salz nach und
ch in den Quecksilbersalpeter und läßt zuletzt einen Über-
uß von diesem; dadurch erhält man das chromsaure Queck-
ber ganz rein.

Giebt man dagegen zum Quecksilbersalz einen Über-
uß von chromsaurem Kali, so erhält man zugleich auch
sisch salpetersaures Quecksilber nebst etwas mangansaurem
uecksilber. Das erstere rührt von der Reaktion des Was-
es auf das Quecksilbersalz her; das mangansaure Salz
er entsteht vom Mangan, welches gewöhnlich in dem Chrom-
sen vorhanden ist und bei der Behandlung desselben mit Sal-
ter dessen Bildung veranlaßt. Indem man dem Queck-

silbersalze etwas überschüssige Säure zugiebt, verhindert man die Bildung beider Salze.

Dulong fand, daß die verschiedenen Farbennüancen, welche das chromsaure Quecksilber zeigt, der Gegenwart des basischen Quecksilbersalzes oder des mangansauern Quecksilbers im Niederschlage zuzuschreiben ist. Ersteres kann zwar keinen Einfluß auf die Reinheit des aus dem Niederschlage dargestellten Chromoxyduls äußern, dagegen verunreinigt das Letztere dieses, indem nach dem Glühen Manganoxyd zurückbleibt. Dulong nimmt übrigens an, daß wenn dieses Oxyd in geringer Menge vorhanden ist, es wesentlich zur Erzeugung einer schönen grünen Farbe auf Porzellan beitrage. Wenigstens so viel ist ausgemacht, daß das auf folgende Weise dargestellte Oxydul sich für die Porzellanmalerei nicht so gut eignet.

Behandelt man chromsaures Kali durch konzentrirte und kochende Salzsäure oder mit einem Gemenge von Salzsäure und Alkohol, so erhält man Chlorchrom, aus welchem man durch Ammoniak oder durch kohlensaures Alkali Chromoxydul fällen kann. Der Niederschlag, der im erstern Falle Oxydulhydrat, im zweiten kohlensaures Chromoxydul ist, wird nachher geglüht.

Ein Gemenge von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium oder Natrium und Salzsäure reduzirt ebenfalls die

Es ist leicht begreiflich, daß man dasselbe Resultat er-
lt, wenn man die Flüssigkeit anwendet, welche man durch
uslaugen des mit Salpeter geglühten Chromeisens bekommt.
a sie stark alkalisch ist, so kocht man sie mit Schwefel
d erhält dann Chromoxydul. *)

Glüht man chromsaures Blei im kohlengefütterten Tie-
l, so erhält man Chromoxydul und metallisches Blei, die
cht von einander gesondert werden können, wenn man die
ckständige Masse im Mörser stößt und siebt. Die Blei-
ättchen bleiben auf dem Siebe und die kleinen durchgefal-
ien Bleikörner können durch Salpetersäure vom Chromoxy-
l abgeschieden werden.

Mengt man neutrales chromsaures Kali und Salmiak
gleichen Theilen und glüht diese Masse, so erhält man
enfalls Chromoxydul, welches nur rein ausgewaschen zu
erden braucht.

Glüht man nur kleine Mengen von chromsaurem Kali
kohlengefütterten Tiegel, so reduzirt sich die Chromsäure
Oxydul, bei größeren Mengen aber muß man es mit
ner angemessenen Quantität Kohle versetzen. Sollte nach
m Auswaschen des Glühproduktes noch ein Kohlenüberschuß
rhanden seyn, so verbrennt man ihn durch Rösten an der
ft. Da aber hierdurch etwas Asche erzeugt wird, so schafft
ese durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure weg.

Setzt man das doppelt-chromsaure Kali eine Zeit lang
r Weißglühhitze aus, so verwandelt es sich in einfach
romsaures Salz und der Säureüberschuß wird zu Oxydul

*) Frick empfiehlt zur Darstellung des Chromoxyduls im Großen folgendes Verfahren. Die durch Aussüßen des geglühten Gemenges von Chromeisenpulver und Salpeter gewonnenen Laugen, die oft dunkel smaragdgrün gefärbt sind, werden durch starkes Kochen in einem Kessel konzentrirt und dann in besondern gläsernen Gefäßen geklärt. Die klaren Laugen enthalten chromsaures Kali, unzersetzten Salpeter und freies Kali. Man kocht diese Laugen in einem eisernen Kessel mit Schwefel so lange, bis sich der entstandene Niederschlag vom Chromoxydul nicht mehr vermehrt. Der grüne Niederschlag wird mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgesüßt, in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, vom rückstandigen Schwefel getrennt und die ganz klare Auflösung mit reinem kohlensauren Natron niedergeschlagen, ausgewaschen und getrocknet. (Poggendorffs Annalen Bd. 13. S. 494.) A. u. E.

reduzirt, welches in Form kleiner Blättchen erscheint. Diese Methode liefert das schönste Oxydul. *)

2105. Dieses Chromoxydul findet sich auch in der Natur als ein grünes Pulver im granitähnlichen Sandstein zu Ecouchets bei Chalons sur Saone. Das natürlich vorkommende wird von Säuren nicht angegriffen. Es hat einen variirenden Gehalt von 2,5 bis 13 Proz. Chromoxydul und besteht übrigens größtentheils aus Kieselerde.

Chromoxyd. (Deutoxide de Chrôme.)

2106. Es ist braun und nicht sehr beständig, denn in der Rothglühhitze verwandelt es sich in Oxydul. Auch die Salzsäure bewirkt diese Umwandlung, indem sich Chlor entbindet. Wenn es Salze bildet, so sind solche sehr unbeständig. Es scheint auf gleiche Mengen Chormetall ein Drittel mehr Sauerstoff als das Oxydul zu enthalten, d. h. 4 At. Sauerstoff auf 2 At. Chrom.

Erhitzt man das salpetersaure Oxydul so stark, daß sich die Salpetersäure zersetzt, so bleibt das braune Oxyd als Rückstand, allein gewöhnlich mit Oxydul vermengt, da es sehr schwer ist, die Temperatur genau zu treffen.

Mauß hat zu zeigen gesucht, daß dieses Oxyd gar nicht existire und als chromsaures Chromoxydul zu betrachten sey. Er führt nebst mehrern folgende Gründe dafür auf.

Der braune Niederschlag, den man durch Mengen des chromsauren Kali's mit Chlorchrom erhält, wird für Chromoxyd gehalten; allein nach Mauß zersetzt es sich durch wiederholte Auswaschungen mit kaltem Wasser, und es bleibt Oxydul zurück, während Chromsäure vom Wasser aufgelöst wird. Kochendes Wasser beschleunigt diese Zersetzung noch mehr. Verdünnter Weingeist oder eine Salmiakauflösung wirken gerade so. Wird das Chromoxyd mit essigsaurem Blei digerirt, so erhält man chromsaures Blei und essigsaures Chromoxydul. Das Kali verwandelt dieses Oxyd in Chromoxydul und chromsaures Kali. Mit Arsenikfäure behandelt, giebt es arsenikfaures Oxydul und auflösliche Chromsäure.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Chromoxyd noch näher untersucht werden muß, ehe sich etwas Bestimmtes über seine Natur sagen läßt.

Chromsäure. (Lat. Acidum chromicum. Franz. Acide chrômique.)

2107. Sie ist rubinroth und als Auflösung dunkel bräunlich gelb. Ihr Geschmack ist sauer und zusammenziehend. Bei gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft, hinterläßt sie eine braune Kruste; auf dieselbe Weise verhält sie sich beim Abdampfen unter dem Rezipienten der Luftpumpe mittelst konzentrirter Schwefelsäure. Diese Kruste zerfließt wieder an der Luft. Der Alkohol löst die Chromsäure selbst in der Kälte leicht auf. In hoher Temperatur reagiren beide auf einander und es bildet sich Ameisensäure, Äther und Chromoxyd.

Durch Eisen, Zink, Zinn, Kupfer und deren Oxydule wird sie in Chromoxydul verwandelt.

Mit Schwefelsäure bildet sie eine krystallisirende Verbindung, die an der Luft zerfließt und die Farbe der Chromsäure besitzt. Erhitzt entbindet diese Sauerstoff und verwandelt sich in schwefelsaures Oxydul.

Die Chromsäure ist die stärkste unter den Metallsäuren; sie bildet mit den Alkalien Neutralsalze. Diese Säure

besteht aus 1 At. Chrom = 352 und 3 At. Sauerstoff = 300 und enthält in 100 Theil. 53,98 Chr, und 46,02 S.

Mauß bereitete sehr reine Chromsäure, indem er das saure chromsaure Kali mit Fluorkieselsäure behandelte. Es bildet sich fluorkieselsaures Kali, das zu Boden fällt. Man dekantirt nun die Flüssigkeit und dampft sie bei gelinder Wärme ab. Der Rückstand wird wieder vom Wasser aufgenommen, welches die Chromsäure auflöst und einen unbedeutenden Rückstand von fluorkieselsaurem Kali zurückläßt. Man dekantirt nun aufs Neue, da man nicht filtriren darf, weil die konzentrirte Chromsäure das Papier verkohlt. *)

Chromchlorür. (Protochlorure de chrôme.)

2108. Man erhält es, indem man chromsaures Blei mit Salzsäure behandelt. Die erhaltene Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft und der Rückstand wieder in Alkohol aufgelöst, um alles Chlorblei davon abzuscheiden. Das aufgelöste Chlorür ist smaragdgrün und im Wasser und Alkohol auflöslich. Abgedampft erscheint es als eine aufgeblähte, leichte Masse von rosenrother Farbe. Im verschlossenen Raum erhitzt, sublimirt es in pfirsichblüthfarbigen Schüppchen. An der Luft verdampft ein Theil, der andere aber verwandelt sich in Oxyd, welches als Rückstand bleibt. Es enthält 1 At. Chrom = 352 und 3 At. Chlor = 663 oder in 100 Thl. 34,5 Chr. und 65,5 Chl.

auf Schwefelblumen, so entzünden sich diese und es bildet sich Chlorschwefel und Schwefelchrom. Es wirkt ferner sehr kräftig auf das Quecksilber, löst das Jod auf und zersetzt das Ammoniakgas unter Lichtentwicklung. Man erhält es, indem man chromsaures Blei oder Kali mit Kochsalz und Schwefelsäure in einer Glasretorte erhitzt; dabei muß man konzentrirte Schwefelsäure anwenden und den Zutritt von Wasser möglichst vermeiden.

Sobald man die Schwefelsäure auf das Gemenge gießt, entbinden sich Dämpfe von Chlorid, die der salpetrichten Säure an Farbe ähnlich sind. Läßt man diese in eine erkaltete Vorlage gehen, so verdichten sie sich zu einer blutrothen Flüssigkeit. Außer diesem Überchlorid bilden sich dabei auch Chlor und Salzsäure, und als Rückstand bleiben schwefelsaure Verbindungen von Blei, Natron und Chrom. Es besteht dieses Chlorchrom aus 1 At. Chrom = 21 und 6 At. Chlor = 79.

Bromchrom. (Bromure de Chrôme.)

2110. Brom löst das Chrom auf und bildet damit eine grüne, durch Konzentration bräunlich sich färbende Flüssigkeit. Diese schmeckt süßlich zusammenziehend, zerfließt an der Luft und krystallisirt nur schwierig.

Schwefelchrom. (Sulfure de Chrôme.)

2111. Der Schwefel verbindet sich nicht direkte mit dem Metall, erhitzt man aber das Chromchlorür mit dem gleichen Gewichte Schwefel, so erhält man etwas Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff, dann Schwefel und endlich viel Chlorschwefel. Der Rückstand ist ein schwarzes Pulver und besteht aus Schwefelchrom und unzersetztem Chlorür.

Dasselbe Schwefelchrom erhält man, wenn Chromoxydul in einer Röhre geglüht und Schwefelkohlenstoffdämpfe darüber geleitet werden. Es enthält 2 At. Chrom = 703,6 und 3 At. Schwefel = 605,5 oder in 100 Thl. 53,3 Chr. und 46,2 Sch.

Man kann es auch bereiten, wenn man in einen kohlengefütterten Tiegel Chromoxydul, kohlensaures Kali und Schwefel zusammenglüht. Der Rückstand enthält Schwefelchrom

als graulichte Schuppen und Schwefelkalium, welches durch Wasser davon abgeschieden wird.

Dieses Sulphurid ist zerreiblich, fettig anzufühlen und färbt ab gleich dem Graphit. Gelinde erhitzt, entzündet es sich und liefert Chromoxydul und schweflichte Säure. Von der Salpetersäure wird es nicht angegriffen, wohl aber vom Königswasser.

Chromsalze.

2112. Man kennt nur Chromoxydulsalze. Früher nahm man auch Oxydsalze an, allein Mauß konnte keine darstellen. Die Oxydulsalze sind smaragdgrün oder amethystroth. Beide Farben ergänzen sich, denn die eine wird bei zurückgeworfenem, die andere bei durchscheinendem Lichte sichtbar. Diese Salze schmecken süßlich. Sie werden durch die ätzenden und kohlensauren Alkalien graulich-grün, durch Cyaneisenkalium und die schwefelwasserstoffsauren Salze aber grün gefällt. Durch Schwefelwasserstoff allein werden diese Salzauflösungen nicht getrübt, durch Galläpfelaufguß werden sie braun gefällt.

Schwefelsaures Chromoxydul. (Sulfate de chrome.) Es ist leichtlöslich und gelblich grün. Mehrere Doppelsalze bildend, krystallisiren die des Kali's und Ammoniaks gleich dem Alaun in regulären Octaedern. Sie sind im reflektirten Lichte dunkelgrün, und im durchfallenden amethystroth.

Werden diese schwefelsauren Salze durch Hitze zersetzt,

nsauren Salze der fünf letzten Abtheilungen der Metalle sind im neutralen Zustande im Wasser unlöslich; auch sind die des Kalis, Natrons, Kalks, Strontians, der nesia, des Kobalts und Nickels. Alle lösen sich in starken Säuren auf; die Auflösungen können durch schweflichte re, Schwefelwasserstoffsäure und Salzsäure zersetzt werden. Übersulphuride der Alkalimetalle, der Alkohol, die Weinäure und wahrscheinlich mehrere andere Körper bewirken lbe; man erhält dann Chromoxydulsalze oder selbst Chrom-ul.

Das chromsaure Kali, sowie die auflöslichen chromsauren Salze überhaupt geben mit Metallauflösungen sehr charakteristische, gefärbte Niederschläge:

en der Salze.	Farbe der Niederschläge.
ionoxydsalze	perlfarb
noxydsalze	schmutzigstrohgelb
roxyd „	purpurroth
silberoxyd „	mennigroth
silberoxydulsalze	orangengelb
roxydsalze	röthlich braun.
uthoxydsalze	zitronengelb
rydsalze	hochschwefelgelb
xydulsalze	gelbbraun
rydsalze	zitronengelb
oxydulsalze	haarbraun
xydsalze	hochschwefelgelb

fach-Chromsaures Kali. (Chrômate de potasse.)

2114. Es ist gelb und krystallisirt in durchscheinenden n; der Geschmack ist kühlend und widrig bitter. Das r löst davon ungefähr sein doppeltes Gewicht, der Alkoagegen löst kaum Spuren davon auf. Gießt man säure oder andere starke Säuren auf einfach-chrom-Kali, so erhält man doppelt-chromsaures Kali in kleithen Krystallen.

In der Luft verändert sich dieses Salz nicht; in der lut schmilzt es und krystallisirt wieder beim Erstarren. thält:

1 At. Kali . .	589	47,5	100
1 At. Chromsäure	652	52,5	
	1241	68,9	100
10 At. Wasser .	562	31,1	
	1803		

Man stellt diese Salze aus dem Chromeisen dar, welches gewöhnlich auch Mangan, Thonerde und Kieselerde enthält.

Die pulverisirte Miner wird mit gleichen Theilen Salpeter gemengt und in einen Schmelztiegel gethan; hierauf feuert man und steigert nach und nach die Hitze bis zur Rothglut; das Gemenge bläht sich auf und erscheint am Ende der Operation als eine poröse Masse. Es entbindet sich Stickstofforyd, während der aus der Salpetersäure frei werdende Sauerstoff das Chromoxydul in Chromsäure umwanwandelt. Die geglühte Masse besteht dann aus chromsaurem und kieselsaurem Kali, bisweilen auch aus mangansaurem Kali und aus Thonerde und Eisenoxyd. Es wird dieselbe nun mit kochendem Wasser behandelt, welche das chromsaure Kali auflöst. Da nur ein Theil des behandelten Chromerzes zersetzt worden, so übergießt man die ausgelaugte Masse mit verdünnter Salzsäure, um das Eisenoxyd und die Thonerde aufzulösen; der unlösliche Rückstand wird dann aufs Neue mit Salpeter geglüht.

Die gelbe Auflösung enthält nun ein Gemenge von chromsaurem und kieselsaurem Kali nebst thonsaurem Kali.

Man bereitet heut zu Tage das chromsaure Kali im oßen in chemischen Fabriken für den Kattundruck. Das hriebene Verfahren wird dann etwas abgeändert, denn die Schmelzung zu vermeiden wendet man auf 2 Thl. romeisen nur 1 Thl. Salpeter an. Das Glühen geschieht einem Flammofen. Das Glühprodukt wird mit kochendem asser ausgelaugt und liefert dann sogleich neutrales chrom- ires Kali, ohne daß man Schwefelsäure zuzufügen nöthig tte.

Das beim Auslaugen noch unzersetzt zurückbleibende z sondert man durch Salzsäure vom Eisenoxyd und der onerde und behandelt es aufs Neue wieder. *)

---

*) Dies läßt sich im Großen nur dann anwenden, wenn der Preis der Salzsäure sehr niedrig ist, außerdem thut man besser, den Rückstand sogleich bei Seite zu legen, da ja das Chromerz seines geringen Werthes wegen keine kostspielige Behandlung verträgt.

Bei der Bereitung des chromsauren Kali's im Großen hat man mehrere Wege eingeschlagen. Zuvörderst muß das Chromeisen sorgfältig von der oft noch anhängenden Bergart gereinigt werden. Hierauf wird es gepocht, gemalen und geschlämmt. Je feiner das erhaltene Pulver ist, desto vollständiger wird das Erz beim Glühen zersetzt; deshalb sollte man das Schlämmen nie unterlassen. Die Menge des Salpeters, womit das Pulver beschickt wird, variirt von 50 bis 67 Proz. In manchen Fabriken nimmt man 25 Proz. Pottasche und 8—10 Proz. Salpeter. Unreines Chromeisen verträgt nicht so viel Salpeter, als das reine, weil dadurch viel Erden aufgelöst werden, welche nachher nur schwer und mit Kostenaufwand davon getrennt werden können.

Das Glühen geschieht erstens in thönernen Töpfen, die man mit der beschickten Masse füllt und je zwei auf einander stürzt. Hat man nicht mehr Salpeter genommen als angezeigt worden, so darf man die Töpfe ganz füllen, weil keine Schmelzung statt findet. Diese Töpfe werden in einem Reverberir- oder Flammofen zusammengestellt und ein paar Tage lang tüchtig geglüht. Man füllt die Räume zwischen den Töpfen auch wohl mit Kohle oder Koke aus, um die Glühhitze noch zu steigern.

Ein zweites Verfahren besteht darin, daß man das Gemenge von Chromerz und Salpeter in gußeiserne Zylinder bringt, welche paarweise in Öfen eingemauert sind, ähnlich den Zylindern, welche man zur Fabrikation der Salpetersäure oder Salzsäure anwendet (§. 57). Diese Zylinder müssen oben eine Öffnung haben, damit die bei der Schmelzung sich entbindenden Gase entweichen können, und fassen ungefähr 1 — 1 1/2 Zr. vom Gemenge. Nach 24—30stündigem Feuer ist die Operation vollendet; man nimmt die Masse noch heiß heraus und wirft sie in kaltes Wasser, um sie

Die chromsauren Salze könnten am billigsten in Amerika dargestellt werden; man dürfte dort nur das Chromerz von Baltimore mit dem salpetersauren Natron von Peru

---

auszulaugen. Die ersten Laugen werden in eisernen Kesseln abgedampft, bis sie krystallisationsfähig geworden; die letzten schwachen Laugen aber werden bei Seite gestellt, um bei neuen Auslaugungen statt Wasser benutzt zu werden.

Ist bei der Kalcination gehörige Hitze gegeben worden und hat man reines Chromeisen genommen, so ist das Alkali vollkommen durch Chromsäure gesättigt; war aber die Hitze nicht hinreichend, so ist noch unzersetzter Salpeter vorhanden, welcher mit dem neutralen chromsauren Kali krystallisirt. Hat man zuviel Salpeter angewendet, so enthält die Lauge viel Kieselerde und Thonerde, besonders wenn das Chromeisen unrein war. Man setzt dann den Kalüberschuß mit so wenig Salpetersäure als möglich, um die Erden zu fällen, und sondert diese sodann durch Filtriren. Aus dieser Lauge stellt man durch Abdampfen das krystallisirte chromsaure Kali dar, oder versetzt sie mit Metallauflösungen, um die übrigen chromsauren Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft daraus zu bereiten.

Der Rückstand, der beim Auslaugen der geglühten Masse bleibt, enthält außer dem Eisenoxyd und der Thonerde immer noch unzersetzte Chrommineer, deren Menge übrigens gering ist, wenn das Erz geschlämmt und die Masse tüchtig geglüht worden. Ob dieser Rückstand zum zweiten mal mit Salpeter geglüht zu werden verdient, hängt sowohl vom Gehalte an Chromeisen, als auch vom Preise desselben ab. Bei dem jetzigen wohlfeilen Preise verlohnt es die Mühe und Kosten nicht. Die Behandlung mit Salzsäure, um das Eisenoxyd zu entfernen, ist nur dann praktisch, wenn diese Säure sehr billig zu haben ist.

Das doppelt-chromsaure Kali erhält man durch Vermischen einer konzentrirten Auflösung des neutralen Salzes mit Salpetersäure und

behandeln. Das gewonnene chromsaure Natron würde in allen Fällen statt des chromsauren Kalis angewendet werden können.

Doppelt-Chromsaures Kali. (Bichrômate de potasse.)

2115. Dieses Salz krystallisirt in vierseitigen morgenrothen Tafeln oder Säulen. Als Pulver erscheint es oranienfarb. Bei der Temperatur von 17° C löst es sich in 10 Thl. Wasser auf. Heißes Wasser aber nimmt mehr davon auf; im Alkohol ist es unlöslich. Es ist wasserfrei und schmilzt, ohne sich zu zersetzen. An der Luft verändert es sich nicht; es schmeckt kühlend, bitter und metallisch. Spez. Gew. = 1,8. In der Weißglut wird die Hälfte seines Säuregehalts in Chromoxyd reduzirt, während die andere Hälfte mit Kali verbunden bleibt. Der Schwefel, die Kohle und andere leicht oxydirbare Körper zersetzen dieses Salz leichter als das neutrale. Sogar die Essigsäure bringt diese Wirkung hervor, wenn man es länger damit erhitzt.

Das doppeltchromsaure Kali ist wasserfrei und besteht aus 1 At. Kali = 31,16 und 2 At. Chromsäure = 68,84.

Man bereitet es wie das einfache, versetzt dieses dann bis zur sauern Reaktion mit einer Säure und läßt es krystallisiren. Wenn man Schwefelsäure anwendet, so erhält man ein mit schwefelsaurem Kali gemengtes Produkt.

2116. Einfach-chromsaures Natron (Chrônate de soude.) Es bildet gelbe Krystalle, welche so auflöslich sind, daß die geringste Erwärmung sie schon in ihrem Krystallwasser schmelzen macht.

Das doppelt-chromsaure Natron ist dem chromsauren Kali sehr ähnlich, aber löslicher als dieses im Wasser.

Chromsaurer Baryt (Chrômate de baryte). Ein gelbes, im Wasser sehr wenig, dagegen in Salpetersäure auflösliches Pulver. Die Schwefelsäure zersetzt ihn und die Salzsäure verwandelt ihn in Chlorbarium und Chlorchrom. Er enthält: Baryt 59,88 und Chromsäure 40,12. Durch doppelte Wahrverwandtschaft wird es leicht dargestellt.

Chromsaurer Kalk. Er ist im Wasser auflöslich und krystallisirt in seidenglänzenden Blättchen.

Chromsaure Magnesia. Das Neutralsalz ist schön gelb, leicht löslich und krystallisirt in sechsseitigen Säulen. Das saure Salz ist roth.

Chromsaures Nickel. Das saure Salz ist im Wasser löslich und krystallisirbar; das neutrale aber ist ein Pulver. In der Hitze zersetzen sich beide in Chromoxyd und Nickeloxyd.

Chromsaures Chromoxydul. Man erhält durch Digeriren der Chromsäure mit Chromoxydulhydrat eine braune Auflösung, welche beim Abdampfen eine spröde harzähnliche Masse liefert, an der keine Spur von Krystallisation zu bemerken ist. Nach Mauß enthält sie 4 At. Chromsäure = 72,21 und 1 At. Chromoxydul = 27,79.

Chromsaures Eisenoxyd. Dieses verhält sich genau wie das Oxydulsalz. Es wird vom warmen Wasser zersetzt, indem Eisenoxyd niederfällt und die Säure noch etwas Oxyd aufgelöst bleibt. Wird die Chromsäure mit Eisenoxyd gesättigt, so enthält das Produkt: Eisenoxyd 25,06 und Chromsäure 74,94.

Chromsaures Manganoxydul. Die Chromsäure löst das kohlensaure Mangan auf und liefert damit eine braune nicht krystallisirbare Solution.

Chromichtsaure Salze. (Chromites.)

2117. Das geglühte Chromoxydul verbindet sich nicht

Das Chromeisen enthält stets Chrom, Eisenoxyd, Thon-) Kieselerde. Es wird von den Säuren sehr schwer an- riffen, leichter aber von den Alkalien oder dem Salpeter. e Analyse desselben geschieht auf folgende Weise. Man verisirt und schlämmt das Mineral und mengt das feinste lver mit dem doppelten Gewichte Salpeter oder mit er gleichen Menge Ätzkali und glüht das Gemenge zwei unden lang im Silbertiegel. Die Masse wird hierauf aus- augt und hinterläßt einen Rückstand von nicht zersetztem Mi- al, Eisenoxyd und kieselsaurer Thonerde und Kali. Die issigkeit enthält chromsaures und kieselsaures Kali nebst in li aufgelöste Thonerde, sowie endlich einen Überschuß von li.

Diese Flüssigkeit wird sorgfältig mit Salpetersäure ge- ttigt, wodurch die Thonerde niederfällt. Man dampft nun und löst den Rückstand wieder in Wasser auf. Es bleibt t ein Rückstand von Kieselerde und etwas Thonerde. erauf fügt man zur Flüssigkeit Salzsäure und schwefel- isserstoffsaures Ammoniak; dadurch wird die Chromsäure Chromoxydul verwandelt. Die Auflösung wird nun filtrirt, den niedergefallenen Schwefel zu sondern und dann das romoxyd durch Ammoniak gefällt.

Die bis jetzt bekannten Chromeisensteine gehören zwe rietäten an, wovon die eine durch das vom Vardepartement und die andere durch das amerikanische n Baltimore repräsentirt wird.

2118. Das Chromeisen vom Vardepartement kommt derben Massen vor; das von der Insel Vaches bei t. Domingo findet sich am Meeresufer als Körner im Sande. ach den damit vorgenommenen Analysen enthalten die rei- n Chromeisensteine

	Von Var	Von der Insel Vaches	Von Schlesien
Chromoxydul . . .	37	37	32,3
Eisenoxyd	35	36	41,0
Thonerde	21	21,5	16,0
Kieselerde	2	5,0	8,0
	95	99,5	97,3

In diesen Varietäten enthalten das Chromoxydul, das isenoxyd und die Thonerde gleiche Mengen Sauerstoff.

2119. Die zweite Hauptabänderung von Chromeisen findet sich in Baltimore, zu Chestercautz in Pensylvanien und im Ural. *) In Baltimore kommt es nesterweise mit weißen oder grünen Kalk vor. Aus den Analysen ergab sich, daß diese Varietäten enthalten:

	Von Baltimore.	Vom Ural.	Von Steyermark.
Chromoxydul	51,6	53,0	55,5
Eisenoxyd	35,0	34,0	33,0
Thonerde	10,0	11,0	6,0
Kieselerde	3,0	1,0	2,0
	99,6	99,0	96,5

Der Sauerstoffgehalt der Thonerde, des Eisenoxydes und des Chromoxyduls verhält sich wie die Zahlen 1, 2 und 3.

Analyse chromhaltiger Körper.

2120. Die Anwesenheit des Chroms in irgend einem Körper läßt sich leicht durch Behandlung desselben mit Kali oder Salpeter nachweisen. Es erzeugt sich immer chromsaures Kali und dieses erkennt man leicht aus seinen eigenthümlichen Reaktionen.

Man bestimmt das Chrom quantitativ entweder als Oxydul oder als chromsaurer Baryt oder Blei; die erstere Methode ist den beiden andern vorzuziehen, weil es erstens schwer ist, unlösliche chromsaure Salze in vollkommen gesättigtem Zustande zu erzeugen, und weil zweitens der chromsaure Baryt etwas auflöslich ist. Um das Chrom als Oxy-

Niederschlag sich nicht weiter vermehrt. Gewöhnlich hat man nicht ganz das Fünftel vom angewandten Chromeisen Schwefelblumen nöthig, vorausgesetzt, daß man mit reichhaltigem Chromerz arbeitet. Man filtrirt nachher das gefällte Chromoxydul und da es noch Schwefel beigemengt enthält, so löst man es in Schwefelsäure in der Wärme, noch besser aber in Salzsäure auf, filtrirt die Auflösung und fällt nun dieselbe mit kohlensaurem Natron. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird mäßig rothgeglüht und liefert so ein schönes Chromgrün. Im Durchschnitt erhält man von 100 Thl. schwedischem Chromeisen 20 Thl. Chromoxydul. (S. Erdmanns Journal f. tech. u. ökon. Chem. Bd. 15. S. 98. A. u. E.

Capitel XVI.

Uran. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2102. Das Uran wurde im Jahre 1787 von Klaproth in der Pechblende (Uranpecherz) von Johanngeorgenstadt in Sachsen entdeckt. Er erhielt es als Metall, indem er das Oxyd in einen mit Kohle gefütterten Tiegel glühte; wahrscheinlich aber war dieß Kohlenuran. Das Produkt war nicht geschmolzen, sondern nur eine poröse eisenähnliche Masse. Bucholz erhielt durch Behandlung des Oxydes mit Kohle eine ähnliche Masse, und gewiß erhält man auf diese Weise immer nur Kohlenuran.

Arfwedson und Lecanu reduzirten das Uranoxyd durch Wasserstoff in der Rothglut und erhielten ein dunkelbraunes Pulver. Die Reduktion hat unter Erglühen statt. Um zu bestimmen, ob das Produkt metallisches Uran sey,

2123. Das Uran ist äußerst schwer schmelzbar, etwas durchscheinend und sehr brennbar; schon in der Rothglut entzündet es sich und verwandelt sich in Oxydul. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Luft, selbst wenn sie feucht ist, wenig darauf ein. Die Salpetersäure und das Königswasser oxydiren es leicht, während die Schwefelsäure und Salzsäure nicht darauf einwirken.

Die Auflösung in Salpetersäure geht sehr rasch, weil dieses Metall unter allen Metallen, seines großen Atomgewichts wegen, am wenigsten Sauerstoff zur Oxydation erfordert. Es zersetzt zwar das reine Wasser nicht, allein unter Mitwirkung einer Säure erfolgt dessen Zersetzung.

2123. Bis jetzt kennt man wenigstens 5 Uranfaßilien: 1.) das schwarze Oxyd oder die Pechblende; 2.) das Oxydhydrat (Uranocher); 3.) den gelben Uranglimmer oder das phosphorsaure Uran mit Kalk; 4.) den Chalkolit oder das phosphorsaure Uran und Kupfer; 5.) eine Verbindung Uranoxyd und Tantalsäure (Yttrotantalit). Man findet endlich auch schwefelsaures Uranoxyd oder Uranvitriol.

Uranoxydul. (Protoxide d'urane.)

2124. Es ist gewöhnlich pulverförmig, zuweilen aber auch krystallinisch. Gewöhnlich stellt es sich schwarzgrau, metallisch glänzend dar; pulverisirt aber ist es grünlich. Geglüht löst es sich schwierig in verdünnter, leicht aber in konzentrirter Salzsäure und Schwefelsäure auf. In den oxydirenden Säuren ist es leicht auflöslich. Es ist unschmelzbar; durch Schwefelwasserstoff wird es in der Hitze reduzirt, das Produkt ist aber kein Schwefeluran, sondern Uranmetall, Wasser, schweflichte Säure und etwas Schwefel. Auch durch Kalium wird das Oxydul reduzirt. Gegen Säuren und oxydirende Körper verhält sich dieses Oxydul fast wie das Uranmetall.

Das Oxydulhydrat ist graulich grün und flockig; an der Luft absorbirt es leicht Sauerstoff und wird gelb, indem es sich in Oxydhydrat verwandelt. Es zeigt das sonderbare Verhalten, daß es, im ausgekochten und von Luft befreiten Wasser bis zum Sieden erhitzt, seinen Wassergehalt verliert und sich leichter dann in oxydirenden Säuren auflöst, wäh-

rend es dadurch fast unlöslich in den übrigen wird. Dieses Oxydul enthält unter allen Metalloxyden die geringste Menge Sauerstoff und besteht aus

1 At. Uran . .	2712	96,42
1 At. Sauerstoff	100	3,58
	2812	100,0

Man bereitet es durch Glühen des fein zertheilten Urans. Arfwedson erhielt es auch, indem er das Oxydhydrat oder das kohlensaure Oxyd durch Erhitzung zersetzte. Ist aber etwas Alkali zugegen, so verhindert es diese Zersetzung. Recht gut gelingt dieselbe mit reinem salpetersaurem Uran, wenn man es stark glüht. Am sichersten ist es jedoch das uransaure Ammoniak zu diesem Behufe in verschlossenen Gefäßen zu glühen; es bildet sich dann Wasser, Stickstoff und selbst unzersetztes Ammoniak geht noch fort. Der Rückstand ist Uranoxydul.

Noch kennt man die Natur dieses Oxydes nicht ganz genau, so wie überhaupt mehrere Verbindungen des Urans noch nicht genügend erforscht sind.

Uranoxyd. (Peroxide d'urane.)

2125. Dieses Oxyd spielt nicht nur die Rolle einer Basis, sondern verhält sich in vielen Fällen wie eine Säure, und seine Neigung, sich mit Alkalien zu verbinden, erschwert die reine Darstellung durch Fällung ungemein. Andererseits [illegible]

Glüht man das Oxydhydrat roth, so erhält man nur Oxydul. Das Oxyd verbindet sich leicht mit den Säuren und bildet mit den Alkalien schöne Doppelsalze, welche dem äußern Ansehen und der Farbe nach dem Oxydhydrat ähnlich sind. Diese lösen sich im reinen Wasser etwas auf und gehen beim Auswaschen durch das Filter; man wendet deshalb bei Analysen Salmiakauflösungen zum Aussüßen an, demungeachtet aber verliert man doch noch etwas Uranoxyd.

Das Oxydhydrat ist in den kohlensauren Alkalien und besonders in den doppelkohlensauren auflöslich. Aus konzentrirten Auflösungen setzen sich dann leicht Krystalle von kohlensauren Doppelsalzen ab, welche sich nicht leicht wieder auflösen; besonders verdient in dieser Hinsicht das Ammoniakdoppelsalz Erwähnung.

2126. Noch ist man über den Sauerstoffgehalt des Oxydes nicht ganz im Reinen. Nach Bucholz Analysen scheint es uns am wahrscheinlichsten zu seyn, daß das Uranoxyd enthält

2 At. Uran . .	5424	94,73
3 At. Sauerstoff	300	5,27
	5724	100,0

Das Uranoxyd verbindet sich mit der Kieselerde und erzeugt damit topas- oder oraniengelbe Silikate. Man wendet es deshalb in der Porzellanmalerei an; es darf aber unter der Muffel nur mäßiges Feuer erhalten, denn zu stark erhitzt wird es braun und schwarz. Man wendet es sogar zur schwarzen Porzellanfarbe an, indem man es noch mit Kobaltblau versetzt. Diese Anwendung des Urans in der Porzellanmalerei fand bisher besonders nur in Deutschland statt, seltener in Frankreich, theils weil ihr Gebrauch besonders vorsichtige Behandlung erfordert, theils weil der Preis desselben etwas hoch ist. Übrigens liefert es ein schönes Gelb.

Das Oxydhydrat kommt in der Natur als Uranocher vor.

2127. Pechblende (Uranpecherz, Pechuran). Man findet dieses Mineral in Johanngeorgenstadt (Sachsen) und im Joachimsthal (Böhmen). Es ist dicht, unkrystallisirt,

glänzend schwarz und hat äußerlich viel Ähnlichkeit mit dem Kohlenschiefer. Spezif. Gew. = 6,3 bis 7,5. Gewöhnlich kommt es in Begleitung von bituminösen Thon, kohlensauren Kalk und Magnesia, Arsenikkies, Kupferkies, Bleiglanz, Blende, Schwefelsilber, Spatheisenstein und Eisenoxyd vor.

Von der Salzsäure wird es kaum angegriffen und nur der Kalk, die Magnesia und das Eisenoxyd aufgelöst. Dagegen löst die Salpetersäure es leicht nebst den übrigen erydirbaren Metallen auf. Das Königswasser wirkt auf gleiche Weise darauf ein. Da die Pechblende nach der Analyse sehr verschieden zusammengesetzt gefunden wurde, so darf man wohl annehmen, daß sie mehr ein Gemenge verschiedener Mineralien, als vielmehr eine chemische Verbindung ist. Klaproth fand darin: Uranoxydul 86,5, Eisenoxydul 2,5, Schwefelblei 6,0 und Kieselerde 5,0. Gewöhnlich enthält aber die Pechlende noch mehr fremdartige Bestandtheile, denn es findet sich fast immer Kupfer, Arsenik, Silber, Eisen, Zink, Kobalt und vielleicht auch Nickel darin. Der Uranoxydulgehalt wechselt, denn bisweilen findet man keine 50 Proz. davon; Arfwedson fand 65 Proz.

2123. Man benützt zur Darstellung des Urans und dessen Präparaten immer die Pechblende. Arfwedson löst sie zum dem Ende in Königswasser mit Hilfe der Wärme auf. Ist alles aufgelöst, so zieht man etwas Salzsäure hin-

das Zink nebst dem Uran gänzlich gefällt wird. Der Niederschlag wird nun filtrirt, getrocknet und geglüht, hierauf mit verdünnter Salzsäure in der Kälte mehrere Tage stehen gelassen.

Durch das Glühen wurde das Uranoxyd in Oxydul verwandelt und wird dadurch unlöslich in Salzsäure, während Kobalt und Zink sich immer darin noch auflösen. Etwas Uran löst sich jedoch immer in Salzsäure auf.

2129. Um vorläufig einige Substanzen wegzuschaffen, welche gewöhnlich in der Pechblende vorkommen, behandelt man das Pulver mit sehr verdünnter Salzsäure. Diese löst den Kalk, die Magnesia, viel Eisen und etwas Thonerde, ja selbst etwas Uran auf, welches man jedoch ganz unbeachtet läßt. Man wäscht nun das Pulver wohl aus und behandelt es jetzt erst mit Königswasser. *).

2130. Die Analyse der Pechblende ist der vielen Bestandtheile wegen sehr umständlich und hat bisher nur bewiesen, daß dieselbe keine konstante Mischung behauptet. Wir verweisen in dieser Beziehung auf Klaproth (S. dessen Beiträge Bd. 2. S. 197.)

---

*) Das einfachste und wohlfeilste Verfahren zur Ausscheidung des Urans aus der Pechblende besteht darin, daß man das pulverisirte Erz mit Salpetersäure so lange digerirt als diese noch etwas davon auflöst. Die Auflösung wird sodann, wenn ein bedeutender Säureüberschuß vorhanden ist, etwas abgedampft, um jenen zu verjagen und dann mittelst Schwefelwasserstoff die dadurch fällbaren Metalle abgeschieden. Man kocht die Auflösung, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und filtrirt dann. Die Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt; indem man aber einen großen Überschuß desselben hinzugiebt, löst sich das Uranoxyd, wenn man gelinde digerirt, wieder auf, das Eisenoxyd und der Kalk aber nicht. Man filtrirt wiederum und neutralisirt dann die Flüssigkeit mit Salzsäure. Hierauf verjagt man die Kohlensäure durch Kochen und fällt das aufgelöste Uranoxyd durch Ätzkali in der Siedhitze. Man erhält zwar auf diesem Wege das Uranoxyd nicht rein vom Kali, allein diese Verunreinigung schadet bei der Anwendung desselben als Malerfarbe nicht. Die oben angeführte Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak vertheuert das Präparat sehr. — Nach andern behandelt man die Pechblende zuerst mit Salpeter in der Glühhitze, allein dieß Verfahren ist nur noch umständlicher und liefert kein besseres Resultat. A. u. E.

glänzend schwarz und hat äußerlich viel
Kohlenschiefer. Spezif. Gew. = 6,3 bi
kommt es in Begleitung von bitumösen
Kalk und Magnesia, Arsenikkies, Kupfer
de, Schwefelsilber, Strahleisenstein

Von der Salzsäure wird es
der Kalk, die Magnesia und da
gegen löst die Salpetersäure
dirbaren Metallen auf. Da
Weise darauf ein. Da
sehr verschieden zusamm
man wohl annehmen,
ner Mineralien, als
Klaproth fand d
Schwefelblei 6,0
aber die Pechl
denn es findet
Zink, Kobalt
oxydulgeha
davon; A

feluran. (Sulfure

2 . H. Rose erhielt dieses S
desser kohlenstoffdämpfe über rothglüh
sie Es ist dunkel bleigrau und wird
a glänzend. Durch Glühen an der Lu
Oxydul.

[illegible]urid. (Oxisulfure d'urane).

[illegible] wenn man in Wasser, welches Uran-
[illegible]nt enthält, Schwefelwasserstoff leitet.
[illegible]nleiten des Gases auf, sobald das
[illegible]int,

[illegible]lze.

[illegible]lze, als auch Drydsalze.
[illegible]au untersucht, wie die

[illegible]hön grün und kry-
[illegible]jetzt werden sie gelb
[illegible] Schneller noch bewirken
[illegible]ce Körper, wie Königswasser,
[illegible] fällen sie graugrün; der Niederschlag
[illegible]nusse des Fällungsmittels nicht auflöslich.
[illegible]lensaure Ammoniak erzeugt einen Niederschlag,
[illegible]lberschusse dieses Salzes sich wieder auflöst.
Die Drydulsalze können leicht ganz neutral dargestellt
[illegible]erden und reagiren dann nicht auf die Pflanzenfarben.

2137. Uranoxydsalze. Sie sind gelb und zuweilen
[illegible]s Grünliche spielend; die Auflösungen sind selten neutral.
Wegen ihrer großen Neigung, Doppelsalze zu bilden, können
diese Salze nur allein rein dargestellt werden durch direkte
Vereinigung der Säuren mit dem Oxyde. Dem Sonnenlichte
ausgesetzt entlassen die reinen Drydsalze Sauerstoff und wer-
den grün; die Doppelsalze verändern sich unter gleichen
Umständen nicht also.

Die Alkalien fällen aus den Uranoxydsalzen einen gel-
ben Niederschlag von uransaurem Alkali (Uranoxyd-Alkali).
Die kohlensauren Alkalien fällen sie zitronengelb und lösen
zuletzt diesen Niederschlag wieder auf, indem sie Doppelsalze
bilden. Der Schwefelwasserstoff fällt die Drydsalzauflösun-
gen nicht, reduzirt sie aber in Drydulsalze. Durch Metalle
werden sie gleichfalls nicht gefällt.

Schwefelwasserstoffsaure Alkalien fällen diese Salze
schwarz; Cyaneisenkalium fällt sie braunroth. Die phosphor-
sauren und arsenikfauren Alkalien erzeugen in ihnen einen

Uranchlorür. (Protochlorure d'urane.)

2131. Dieses Chloruran krystallisirt nicht und zerfließt an der Luft, indem es sich zugleich zersetzt und Uranoxyd bildet. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen des Oxyduls in Salzsäure.

Uranchlorid. (Perchlorure d'urane.)

2132. Wie das vorige ist es unkrystallisirbar und zerfließlich. Man bereitet es durch Auflösen des Oxyduls in Königswasser. Im Schwefeläther ist es auflöslich; die Auflösung verwandelt sich im Lichte in Salzsäure und Uranchlorür.

Das Chlorid spielt die Rolle einer Säure und geht Verbindungen mit den Chloralkalimetallen ein.

Uranbromid. (Perbromure d'urane).

2133. Kocht man Brom, Wasser und Uran, so entsteht ein Bromid. Die Auflösung erscheint farblos, wird aber durch Abdampfen gelb und krystallisirt beim Erkalten. Auch durch Auflösen des Uranoxydes in Bromwasserstoffsäure erhält man dieses Bromid.

Schwefeluran. (Sulfure d'urane.)

2134. H. Rose erhielt dieses Sulphurid, indem er Schwefelkohlenstoffdämpfe über rothglühendes Uranoxyd leitete. Es ist dunkel bleigrau und wird durch Reiben metal-

ranoxyd-Sulphurid. (Oxisulfure d'urane).

Es bildet sich, wenn man in Wasser, welches Uranoxydhydrat aufgeschlämmt enthält, Schwefelwasserstoff leitet. Man hört mit dem Hineinleiten des Gases auf, sobald das ranoxyd oranienfarb erscheint.

Uransalze.

Man kennt sowohl Oxydulsalze, als auch Oxydsalze. ie erstern sind noch nicht so genau untersucht, wie die ztern.

2136. **Oxydulsalze.** Sie sind schön grün und krystallisiren schwierig. Der Luft ausgesetzt werden sie gelb d verwandeln sich in Oxydsalze. Schneller noch bewirken ese Umwandlung oxydirende Körper, wie Königswasser, lor ꝛc. Die Alkalien fällen sie graugrün; der Niederschlag in einem Überschusse des Fällungsmittels nicht auflöslich.

Das kohlensaure Ammoniak erzeugt einen Niederschlag, r im Überschusse dieses Salzes sich wieder auflöst.

Die Oxydulsalze können leicht ganz neutral dargestellt rden und reagiren dann nicht auf die Pflanzenfarben.

2137. **Uranoxydsalze.** Sie sind gelb und zuweilen Grünliche spielend; die Auflösungen sind selten neutral. egen ihrer großen Neigung, Doppelsalze zu bilden, können se Salze nur allein rein dargestellt werden durch direkte reinigung der Säuren mit dem Oxyde. Dem Sonnenlichte sgesetzt entlassen die reinen Oxydsalze Sauerstoff und wer- grün; die Doppelsalze verändern sich unter gleichen ständen nicht also.

Die Alkalien fällen aus den Uranoxydsalzen einen gel- Niederschlag von uransaurem Alkali (Uranoxyd-Alkali). e kohlensauren Alkalien fällen sie zitronengelb und lösen etzt diesen Niederschlag wieder auf, indem sie Doppelsalze den. Der Schwefelwasserstoff fällt die Oxydsalzauflösun- nicht, reduzirt sie aber in Oxydulsalze. Durch Metalle rden sie gleichfalls nicht gefällt.

Schwefelwasserstoffsaure Alkalien fällen diese Salze varz; Cyaneisenkalium fällt sie braunroth. Die phosphor- ren und arsenikfauren Alkalien erzeugen in ihnen einen

blaßgelben, die arsenichtsauren aber einen sehr schön gelben Niederschlag.

Die Doppelsalze des Uranoxydes sind weit schöner und beständiger als die einfachen Salze, besonders die mit alkalischen Salzen. Die einfachen Salze werden in der Hitze vollkommen, die Doppelsalze dagegen nur zum Theil zersetzt.

Man bereitet die Uranoxydsalze, indem man entweder Uranoxydhydrat in den Säuren auflöst, oder indem man die Oxydulsalze der Luft aussetzt, oder durch Kochen mit etwas Salpetersäure höher oxydirt.

Schwefelsaures Uranoxydul. (Sulfate de protoxide d'urane.)

2138. Die Oxydul löst sich leicht in konzentrirter Schwefelsäure zu einer grünen, allmählig gelb werdenden Flüssigkeit an. Dampft man die noch grüne Auflösung schnell ab, so erhält man auch grüne Krystalle.

Schwefelsaures Uranoxyd. (Sulfate de deutoxide d'urane.)

2139. Es ist gelb und in der Hälfte seines Gewichtes kalten Wassers löslich. Man erhält es durch Vereinigung des Oxydes mit der Schwefelsäure oder durch Zersetzung des salpetersauren Oxydes durch Schwefelsäure. Es krystal-

Feuer verliert es anfänglich sein Krystallwasser, schmilzt in mäßiger Rothglut und färbt sich zuletzt grün, indem sich Oxydul bildet.

Man bereitet dieses Doppelsalz, indem man schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Uranoxyd vereinigt und krystallisiren läßt. Arfwedson fand darin: Uranoxyd 58,06, Kali 13,26 und Schwefelsäure 28,68.

Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak. Es ist dem vorigen ähnlich. In höherer Temperatur zersetzt es sich und hinterläßt Uranoxydul.

Selenichtsaures Uranoxyd.

2140. Das Neutralsalz ist ein zitrongelbes Pulver, welches im Feuer seine Säure und Sauerstoff verliert und grünes Oxyd hinterläßt.

Salpetersaures Uranoxyd. (Nitrate de peroxide d'urane.)

2141. Das einfache Salz krystallisirt in langen, rechtwinklichen, gelben Prismen. In trockner Luft verwittern diese, in feuchter Luft zerfließen sie. Das Wasser löst dieses Salz sehr leicht auf, und zwar kochend, in allen Verhältnissen. Es bildet auch mehrere Doppelsalze.

Man bereitet dasselbe durch Auflösen des Oxyduls in Salpetersäure.

Besonders merkwürdig ist dieses Salz wegen seiner großen Löslichkeit in Alkohol; kochend löst derselbe es in allen Proportionen auf. Erhitzt man die Auflösung längere Zeit, so setzt sich ein basisches Salz ab, indem wahrscheinlich irgend eine organische Säure entsteht, denn destillirt man die Flüssigkeit, so erhält man Salpeteräther und Essigäther. Auch der Schwefeläther löst den vierten Theil seines Gewichtes von diesem Salze auf; die Auflösung verändert sich aber noch leichter als die weingeistige. Am Lichte färbt sie sich schnell grün und fängt an nach Salpeteräther zu riechen. Das salpetersaure Uranoxyd enthält Uranoxyd 61, Säure und Wasser 39.

Phosphorsaures Uranoxyd. (Phosphate de peroxide d'urane.)

2142. Durch doppelte Wahlverwandtschaft erhält man ein zwei Drittel phosphorsaures Salz. Es ist unlöslich, blaßgelb und färbt, in der innern Löthrohrflamme behandelt, den Borax grün. In starken Säuren ist es auflöslich. Nach Laugier löst es sich gleich dem Uranoxyde in kohlensaurem Ammoniak auf, und wird daraus durch Kochen unverändert wieder gefällt.

In der Natur kommen zwei Doppelsalze von phosphorsaurem Uran vor; das eine mit Kalk, das andere mit Kupfer. Auf trocknem Wege giebt das phosphorsaure Uran mit andern phosphorsauren Salzen bestimmt charakterisirte Doppelsalze; einige derselben sind smaragdgrün und es steht zu erwarten, daß bei näherer Untersuchung diese Verbindungen schöne Malerfarben liefern werden. *)

Gelber Uranglimmer.

2143. Er ist phosphorsaures Uran und Kalk, und findet sich in schönen sechsseitigen Tafeln im Urgebirge zu Saint-Symphorien bei Autun. Laugier zeigte zuerst, daß es ein phosphorsaures Salz sey. Es enthält: Uranoxyd 55, Kalk 4,6, Phosphorsäure 12,5, Kieselerde und Eisen 3,0 und Wasser 21, was einer Mischung entspricht von 1 At. zwei

grün, stark glänzend und blätterig wie der vorige. Spezif. Gew. = 3.

Philips fand darin Uranoxyd 60, Kupferoxyd 9,0, Phosphorsäure 15,3, Kieselerde 0,5 und Wasser 13,8.

Vielleicht findet man noch andere phosphorsaure Uranoxyddoppelsalze, in denen Kalk oder Kupfer durch andere Basen ersetzt sind.

Kohlensaures Uranoxydul. (Carbonate de protoxide d'urane.)

2145. Gießt man kohlensaures Alkali in eine Uranoxydulauflösung, so erhält man einen grünen, in kohlensaurem Ammoniak löslichen Niederschlag, der ein basisches Salz zu seyn scheint, und sehr zur Doppelsalzbildung geneigt ist. In der Luft verwandelt er sich in kohlensaures Uranoxyd.

Kohlensaures Uranoxyd. (Carbonate de deutoxide d'urane.)

2146. Fället man die Uranoxydsalze durch kohlensaure Alkalien, so ist der Niederschlag ein Doppelsalz, beim Auswaschen verliert er seine Kohlensäure und geht zuletzt durchs Filter. Um dieß zu vermeiden muß man dem Waschwasser Salmiak zufügen.

Das Uranoxyd löst sich in den kohlensauren Alkalien und besonders in den doppeltkohlensauren auf, und die Auflösung liefert dann Krystalle, die sich nur sehr schwierig wieder auflösen und deutlich charakterisirte Doppelsalze sind. Man erhält auf diese Weise ein Doppelsalz von Uran und Ammoniak oder von Uran und Kali.

Kieselsaures Uran. (Silicate d'urane.)

2147. Einfache Verbindung der Uranoxyde mit Kieselerde kennt man noch sehr wenig. Wahrscheinlich sind sie unschmelzbar. Mit andern Silikaten schmelzen die Uranoxyde leicht zusammen. Das Oxyd giebt mit gewöhnlichem weißen Glase ein dunkelbraunes, fast schwarzes Glas. Dünne Blättchen davon sind gelb durchscheinend, und auf weißem Grunde

sind sie topasfarb. Das Pulver ist schön gelb, besonders wenn das Glas Bleioxyd enthält. Man wendet dieses Glas an, um bei schwachem Feuer damit auf Porzellan zu malen.

Im Scharffeuer liefert das kieselsaure Uranoxyd ein Schwarz auf Porzellan. Man giebt gewöhnlich, um ein schöneres Schwarz zu erhalten, noch einige Prozente Kobaltoxyd hinzu. Zu dem Ende schmelzt man im starken Feuer die Kieselerde mit dem Kobalt und Uranoxyde zusammen; dadurch verwandelt sich letzteres in Oxydul. Ist dieses in ein kieselsaures Salz verwandelt, so reduzirt es sich im Kohlentiegel selbst im scharfsten Feuer nicht, während es für sich schon in der Rothglut durch Wasser reduzirt wird.

Uransaure Salze. (Uranates.)

2148. Das Uranoxyd verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit mehreren Basen bestimmt charakterisirte uransaure Salze. Diese Verbindungen halten oft die Rothglut aus, während das Oxyd für sich leicht in dieser Temperatur in Oxydul übergeht. Einige uransaure Salze zersetzen sich in der Weißglutz auf die uransauren Alkalien und Erden wirkt diese aber nicht ein. Getrocknet und selbst geglüht lösen sich diese Salze noch in starken Säuren auf. Der Wasserstoff reduzirt sie, wenn überhaupt die Basis reduzirbar ist: es bildet sich dann ein Uranmetall. Läßt sich die Basis durch Wasserstoff nicht reduziren, so wird das Uran

leicht in höherer Temperatur, man trocknet es deshalb in der Siedhitze des Wassers.

Reduzirt man uransaure Salze, deren Basen durch Wasserstoff leicht zersetzbar sind, so erhält man Legirungen, zuweilen aber auch nur Metallgemenge in Form grauer pyrophorischer Pulver. Zersetzt man uransaure Alkalien, so erhält man metallisches Uran mit Alkali gemengt, allein das Pulver entzündet sich sogleich an der Luft.

Uransaures Blei auf gleiche Weise behandelt, liefert eine pyrophorische Legirung.

Analyse uranhaltiger Körper.

2149. Da das Uran basische und saure Rolle zugleich spielt, so ist es schwer quantitativ zu bestimmen. Man bestimmt es gegenwärtig als weißgeglühtes Oxydul; vielleicht könnte man hierzu der sehr beständigen Verbindungen des Uranoxyds mit Kali oder Natron sich bedienen, allein noch kennt man die Umstände ihrer Bildung nicht genau genug. Auch als phosphorsaures oder arsenicksaures Salz ließe es sich bestimmen.

Durch die schwefelwasserstoffsauren Alkalien trennt man es von den Alkalien und alkalischen Erden; der Niederschlag muß bei abgehaltener Luft ausgewaschen, dann getrocknet und weiß geglüht werden, wodurch er sich in Uranoxydul verwandelt. Durch kohlensaures Ammoniak, im Überschusse zugegeben, scheidet man das Uranoxyd von den Erden und Metalloxyden, welche sich nicht darin auflösen.

Da der Schwefelwasserstoff das Uran nicht aus seinen Auflösungen fällt, so wendet man ihn an, um alle diejenigen Metalle davon zu trennen, welche durch dieses Gas gefällt werden.

Die Oxalsäure bildet mit dem Uranoxyd ein lösliches Salz; man kann es deshalb durch diese Säure von allen Metalloxyden trennen, welche mit derselben unlösliche Verbindungen bilden.

Glüht man ein Gemenge von Uranoxyd mit irgend einem durch Kohle reduzirbaren Oxyde, so läßt sich hierdurch

die Scheidung auf trocknem Wege vornehmen. Man mengt die Masse mit dem drei bis vierfachen Gewichte Glas und reduzirt dann das Oxyd im kohlengefütterten Tiegel, in welchem das Uran nur in Oxydul verwandelt wird.

Das Uran läßt sich ferner von mehreren Metallen durch die kohlensauren Alkalien trennen, indem es dadurch zuerst gefällt wird.

Berzelius trennt das Uranoxyd vom Kalk, indem er beide in Salzsäure auflöst und die Lösung in ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure gießt. Der Kalk fällt als Gyps nieder und wird dann durch schwachen Weingeist ausgewaschen.

Von der Thonerde läßt sich das Uranoxyd durch tropfenweise zugefügtes kohlensaures Ammoniak scheiden: das Uranoxyd fällt dann zuerst nieder.

Vom Eisen läßt sich das Uran trennen, indem man beide als salpetersaure Salze abdampft und im Wasser wieder auflöst; das Eisenoxyd bleibt dann zurück. Man muß jedoch sehr langsam und unter beständigem Umrühren abdampfen, und die Operation, wenn es nöthig seyn sollte, selbst mehreremale wiederholen. Sind beide, Uran und Eisen, höchst oxydirt, so fällt man durch überschüssiges kohlensaures Alkali, welches das Uran wieder auflöst.

Capitel XVII.

Kupfer. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Kupfer.

(Synon. Lat. Cuprum, Venus. Franz. Cuivre.)

2150. Das Kupfer war schon den Alten bekannt und wurde lange vor dem Eisen bereits angewendet. Schon in der ältesten geschichtlichen Zeit ist die Rede von Bronze oder von einer Legirung von Kupfer und Zinn, dessen Härte so bedeutend ist, daß man Schneidewerkzeuge und Waffen in einer Zeit schon verfertigen konnte, wo das Eisen entweder noch gar nicht gekannt, oder wenigstens doch sehr selten war.

Das Kupfer ist roth und hat einen deutlich wahrnehmbaren unangenehmen Geruch und Geschmack. Alle Kupferpräparate sind giftig. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Kupfers ist = 8,788, das des gehämmerten = 8,878.

Man täuschte sich häufig hinsichtlich des spezifischen Gewichtes, weil man Kupfer für rein hielt, welches noch mit Orydul verunreinigt war. Berzelius fand folgende Dichtigkeiten:

geschmolzenes Kupfer	8,83
Kupfer in zwei Linien dicken Zylindern .	8,946
„ in gewalzten Zylindern	8,958

Das spezifische Gewicht nimmt durch Hämmern oder Walzen zu; das sehr Orydulhaltige Rosettenkupfer wiegt oft nur 8,5.

Das Kupfer ist kalt und warm hämmerbar; nach dem Eisen ist es das zäheste Metall. Es schmelzt bei 27° Wedgw. und krystallisirt beim langsamen Erkalten in Octaedern. Setzt man es in verschlossenen Gefäßen längere Zeit einer sehr

hohen Temperatur aus, so verliert es nicht merklich an Gewicht. Das an der Luft geschmolzene Kupfer überzieht sich mit einer dünnen Oxydhaut, von der ein Theil von Kupfer selbst eingesogen werden kann, wodurch dessen Dehnbarkeit vermindert wird. Wenn es weißglüht und mit der Luft in Berührung ist, so bilden sich Dämpfe; diese Dämpfe aber sind kleine Kügelchen von Oxydul, welche immer einen metallischen Kern haben. Wahrscheinlich werden dieselben nur durch den Luftstrom emporgerissen und sind nicht eigentlich flüchtig.

Noch kennt man keine bestimmte Verbindung zwischen Kupfer und Kohlenstoff; dieses Metall wird zwar etwas spröde, wenn man es mit Kohle in Berührung schmelzt, allein so bald es an der Luft etwas geglüht wird, so bekommt es seine vorige Dehnbarkeit wieder. Es scheint also, daß sich etwas Kohlenkupfer bildet, welches im Metall zertheilt, dieselbe Veränderung, wie Spuren von Oxyd im Kupfer erzeugt.

*) Fremdartige Bestandtheile, wenn auch nur in geringer Menge dem Kupfer beigemengt, vermindern die Festigkeit desselben in höheren Temperaturen bei Weitem mehr als in der gewöhnlichen Temperatur; sie bewirken nämlich den Rothbruch. Nur das dem Kupfer beigemengte Kupferoxydul macht hiervon eine Ausnahme, indem es die Geschmeidigkeit desselben bei gewöhnlicher Temperatur weit mehr als in der Hitze vermindert. Es entsteht dadurch der Kaltbruch. Rothbrüchiges Kupfer kann daher durch Zusatz einer erforderlichen Menge Kupferoxydul wesentlich verbessert werden.

Ist das Kupfer lange feuchter Luft ausgesetzt, so oxydirt es und überzieht sich mit einem grünen Gemenge von Oxydhydrat und kohlensaurem Kupfer. An der Luft geglüht, bildet sich auf dessen Oberfläche ein Überzug von Oxydul, der sich abschuppt und Kupferhammerschlag genannt wird. Glüht man länger, so verwandelt sich dieser in Oxyd. Das Kupfer zersetzt das Wasser weder in gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze, ja selbst nicht unter Mitwirkung der Säuren wie dieß z. B. das Eisen thut.

Im fein zertheilten Zustande entzündet sich das Kupfer, wenn man es mit glühenden Kohlen berührt und glimmt gleich Zunder; stellt man diesen Versuch im Sauerstoffgase an, so ist die Verbrennung ziemlich lebhaft und das Metall verwandelt sich in Oxyd.

Die oxydirenden Säuren wirken kräftig auf das Kupfer ein; die Salpetersäure löst es unter Stickstoffoxydentwicklung auf; ebenso wirkt die salpetrichte Säure. Die konzentrirte Schwefelsäure greift das Kupfer wenig an, selbst beim Erhitzen nicht sonderlich; es rührt dieß aber davon her, daß das Kupfer ein schwefelsaures Salz bildet, welches, da es in der Schwefelsäure sehr schwer löslich ist, das Metall mit einer Rinde überzieht und es so gegen die weitere Einwirkung der Säure schützt. *)

Die verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf das Kupfer, selbst im konzentrirten Zustande wirkt sie nur wenig darauf ein, wenn die Luft nicht mit in Berührung ist. Die Alkalien bewirken die Oxydation des Kupfers bei Luftanwesenheit sehr leicht, besonders das Ammoniak wirkt sehr kräftig. Das saure weinsteinsaure, das saure schwefelsaure Kali, so wie die verschiedenen fetten Körper wirken ganz ähnlich auf das Kupfer, sobald die Luft zugleich damit in Berührung kommt.

---

*) Die Schwefelsäure greift bei Siedhitze in der That das Kupfer weit stärker und leichter an, als der Hr. Verfasser behauptet; es kommt nur darauf an, daß es in kleinen Fragmenten, z. B. als Kupferblechabfälle, der Säure viel Berührungspunkte darbiete. Die Schwefelsäure wird zum Theil, indem sie Sauerstoff an das Metall abgiebt in schweflichte Säure verwandelt, während ein anderer Antheil Schwefelsäure mit dem erzeugten Kupferoxyd, Kupfervitriol bildet. (S. Anmerkung zu §. 139.) A. u. E.

Auch verdünnte Auflösungen von Alkalien können das Kupfer oxydiren, weil sie Sauerstoff aus der Luft enthalten, während gesättigte Lösungen, die nichts davon enthalten, keine Einwirkung darauf zeigen.

Die beiden Oxyde des Kupfers werden durch Wasserstoff leicht bei einer die Rothglut noch nicht erreichenden Temperatur reduzirt. Auf diese Weise läßt sich das reinste Kupfer darstellen. Auf nassem Wege wird es durch Eisen und Zink leicht reduzirt.

2151. Das im Handel vorkommende Kupfer enthält, bevor es durch die Walzen gegangen, immer fremdartige Bestandtheile; reiner aber ist es, nachdem diese mechanische Operation mit ihm vorgenommen worden, weil durch das wiederhohlte Anwärmen die anwesenden Metalle oxydirt werden. Fast immer enthält es Blei und oft auch Antimon. Spuren von Blei scheinen seiner Zähigkeit nachtheilig zu seyn; ist das Kupfer schön roth und liefert es ziemlich zähen Draht, so kann der Bleigehalt kaum bemerkbar seyn. Gewöhnlich enthält es kaum $\frac{1}{1000}$ Blei, zuweilen aber steigt der Bleigehalt bis $\frac{6}{1000}$; sehr selten ist es ganz bleifrei.

Man fügt sogar dem Kupfer bisweilen etwas Blei in dem Moment hinzu, wo es in Rosetten gegossen wird. Vorzüglich geschieht dieß dann, wenn es zu lange in der Luft geglüht worden, wodurch es leicht zu schnell erstarrt, wenn dieser Zusatz nicht geschieht. Ein Tausendtel Bleigehalt macht

darin vorhanden waren, sondern das Kupfer muß als eine Legirung von Eisen, Calcium und Kalium in folgenden Verhältnissen angesehen werden:

Kupfer . .	99,12
Kalium . .	0,38
Calcium . .	0,33
Eisen . . .	0,17
	100,0

Berthier bemerkte übrigens, daß da das Eisen die Qualität des Kupfers verringert, so müßte die große Dehnbarkeit der untersuchten Probe ohne Zweifel von den Alkalimetallen und vielleicht nur allein vom Kalium herrühren. Er glaubte auch, daß man diese große Hämmerbarkeit vielleicht nach Belieben erzeugen könnte, wenn man feines Garkupfer in Tiegeln mit etwas Weinstein oder mit Kohlen niederschmelzen würde, die vorher mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali befeuchtet worden. Berthier führt nämlich zur Unterstützung seiner Behauptung an, daß man bisher schon, um sich sehr weiches Kupfer zu verschaffen, dasselbe zwischen Kohlen im Tiegel schmelzte. *)

2152. Das Kupfer kommt in vielen Mineralien vor; man findet es als gediegenes Kupfer, als Schwefelkupfer, als silberhaltiges Schwefelkupfer; ferner im Kupferkiese, der ein Doppelsulphurid von Eisen und Kupfer ist und im Fahlerz, das Antimon, Silber, Wismuth und Arsenik im geschwefelten Zustand enthält. Es findet sich das Kupfer in der Natur aber auch als Oxydul, als Oxyd, als schwefelsaures Salz, als Oxydchlorid, als phosphorsaures Salz, als grünes und blaues wasserhaltiges und als wasserfreies kohlensaures Oxyd und endlich als arsenikfaures Salz. Gewöhnlich kommt das Kupfer nur im Ur- und Übergangsgebirge vor, zuweilen aber auch im Flötzgebirge im bitumnösen Mergelschiefer. Das gediegene Kupfer findet man in mehreren Gruben krystallisirt in Würfeln, in Octaedern, so wie

*) Schubarth sucht die vorzügliche Qualität dieses Kupfers, was wohl aus der Gegend von Besançon gewesen seyn mag, wo in Frankreich das reinste Kupfer gewonnen wird, nicht im Kalium, sondern in der Abwesenheit fremder schädlicher Bestandtheile. A. u. E.

auch ästig und baumförmig, als Blech ꝛc.; es hat dann alle Eigenschaften des künstlich gewonnenen Kupfers und ist sehr rein.

Kupferoxydul. (Lat. Cuprum oxydulatum. Franz. Protoxide de cuivre.)

2153. Das Kupferoxydul ist roth; man findet es theils wasserfrei, theils als oranieugelbes Hydrat. Es ist leicht schmelzbar. An der Luft erhitzt, absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in Oxyd; mit den Säuren bildet es wenig beständige Salze, die leicht in Oxydsalze und metallisches Kupfer zerfallen. Die Salzsäure löst es auf und bildet damit Kupferchlorür. Auch das Ammoniak löst es auf und bildet eine farblose Solution damit, die an der Luft sich schnell lasurblau färbt. Die Schwefelsäure und sogar die verdünnte Salpetersäure verwandeln es sogleich in fein zertheiltes Kupfer und in Oxydsalze.

Man erhält das Kupferoxydul durch Zersetzung des Chlorürs mittelst kochender Ätzkalilauge; es fällt dann als oraniengelbes Hydrat nieder. Es läßt sich auch durch Kochen des essigsauren Kupferoxyds mit Zucker darstellen; in diesem Falle wird das Oxyd durch den Kohlenstoff des Zuckers zu Oxydul reduzirt, welches sich als krystallinisches Pulver aus der Auflösung absetzt. *)

Das natürlich vorkommende Kupferoxydul ist unter dem

und Sibirien. Oft ist es zum Theil schon in kohlensaures Kupfer umgewandelt. Spezif. Gew. = 5,6. Es ist in Salzsäure und Salpetersäure auflöslich, wobei letztere Stickstoffoxyd entbindet. Bisweilen kommt es als Ziegelerz mit Eisenoxyd verbunden vor; Fundort: Rheinbreitenbach, Oberharz ꝛc. Das reine Oxydul enthält

2 At. Kupfer . .	791,3	88,78
1 At. Sauerstoff .	100,0	11,22
	891,0	100,0

Man wendet es in der Glasmalerei zur Erzeugung des Rubinglases an. (S. Anmerkung zu §. 1524.)

Kupferoxyd. (Cuprum oxydatum — Deutoxide de cuivre.)

2154. Das Kupferoxyd ist dunkelbraun, fast schwarz, glanzlos und sehr schwer schmelzbar. Durch brennbare Körper wird es schon in ziemlich niedriger Temperatur entweder zu Oxydul oder zu Metall reduzirt. Der Wasserstoff reduzirt es schon weit unter der Rothglühhitze vollständig, wobei sich Licht entwickelt; auch die Kohle bewirkt dasselbe in der Hitze, und zwar mit einer Art von Explosion, wenn das Gemenge recht innig gewesen. Die Kohlen- und Wasserstoffreichen organischen Körper reduziren dieses Oxyd gleichfalls. Es zieht an der Luft Feuchtigkeit an.

Das Oxydhydrat ist blau und besitzt einen höchst widrigen Geschmack; es ist sehr wenig beständig und zersetzt sich im heißen Wasser, indem es in braunes Oxyd übergeht und seinen Wasserhalt verliert. Da es nur schwer im hydratischen Zustand zu erhalten ist, so vermischt man es bei der Tapetenfabrikation, wo es als blaue Farbe dient, mit andern Substanzen, um das Wasser zu fixiren. Man bereitet so durch Zusatz von Kalk, Thonerde, Kieselerde, Eiweiß und Leim das falsche Bergblau. An der Luft zieht das Oxydhydrat Kohlensäure an; allein das so bereitete Bergblau wird in kurzer Zeit grün.

Das geglühte Oxyd wird vom Ammoniak nicht aufgelöst, dagegen ist das Oxydhydrat darin etwas löslich und liefert eine blaue Solution. Wäßriges Chlor löst das Hy-

drat ebenfalls in geringer Menge auf; die Auflösung ist blau und zersetzt sich in der Siedhitze. In saurem oxalsaurem und saurem weinsteinsaurem Kali ist das Oxyd auflöslich. Durch schweflichte Säure wird es als Hydrat zersetzt. Es bildet sich schweflichtsaures Oxydul und schwefelsaures Oxyd.

Das Glas und die Flüsse werden durch Kupferoxyd grün gefärbt, weshalb man es auch in der Glasmalerei anwendet. Von den Chemikern wird es bei der Analyse organischer Stoffe benützt, welche in der Glühhitze dadurch in Wasser und Kohlensäure und freien Stickstoff verwandelt werden, wenn Letzterer nämlich darin enthalten ist.

Das Kupferoxyd besteht aus

1 At. Kupfer	395,6	79,83
1 At. Sauerstoff	100,0	20,17
	495,6	100,0

Das Oxydhydrat enthält 2 At. Wasser.

Man findet das Kupferoxyd als Kupferschwärze in der Natur z. B. in Kupferberg (Schlesien) und in Zellerfeld am Harz. Diese ist pulverig, schwarz, glanzlos und gewöhnlich ein Begleiter anderer Kupferminern, woraus es durch Oxydation hervorging. Von diesen kann es durch Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak geschieden werden, welches das Oxyd auflöst. Dieses Mineral ist übrigens selten und scheint secundärer Bildung zu seyn.

Sobald dieser gehörig abgetropft ist, so reibt man ihn mit ¼ Thl. Ätzkalk, der zu Brei angemacht worden, und mit ¼ Thl. aufgelöster Pottasche schnell zusammen. Will man die Masse in Flaschen aufbewahren, so fügt man noch ¼ Thl. Salmiak und ½ Thl. Kupfervitriol hinzu; dadurch wird das Kali gesättigt und etwas Kupferammoniak gebildet, wodurch die Farbe lebhafter erscheint. Zuweilen aber wird dieselbe beim Trocknen grün, weshalb sie nicht mit Zuverläßigkeit anzuwenden ist. Die Fabrikanten liefern sie daher auch in nassem Zustand als Brei in den Handel.

Kupferüberoxyd. (Tritoxide de cuivre.)

2155. Thenard bereitete es mittelst einer verdünnten bis auf O° abgekühlten Auflösung von salpetersaurem Kupfer, in die er oxydirtes Wasser tröpfelte und hierauf gerade so viel Kali zugab, daß die Säure kaum damit gesättigt wurde. Das niederfallende Überoxyd enthält noch Wasser, ist braun und giebt sehr leicht Sauerstoff ab, indem es sich in Oxyd reduzirt. Es enthält 1 At. Kupfer 66,5 und 2 At. Sauerstoff 33,5.

Kupferchlorür. (Protochlorure de cuivre.)

2156. Proust entdeckte diese merkwürdige Verbindung, welche sich immer bildet, wenn man ein Kupferoxydsalz mit einer Zinnchlorürauflösung zusammenbringt.

Das wasserfreie Chlorür ist weiß im fein zertheilten Zustand, geschmolzen aber erscheint es hellgelb. Die Hitze verändert es nicht, an der Luft wird es schnell grün und verwandelt sich in Chlorid und Oxydchlorid. Im Wasser ist es unlöslich, bildet aber mit Salzsäure eine farblose Auflösung, die durch Wasser leicht zersetzt wird, indem sich viel Chlorür absetzt, das sich an der Luft grün färbt. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf dieses Chlorür; dagegen reagirt die Salpetersäure augenblicklich darauf, färbt es violett, dann blau und zuletzt grün; man hat dann eine einfache Auflösung von Kupferoxyd.

Das Ammoniak löst es zur farblosen Flüssigkeit auf, welche sich an der Luft dunkelblau färbt.

Man bereitet dieses Chlorür, indem man 1 At. Kupferfeilspäne und 1 At. Kupferoxyd zusammen mit Salzsäure behandelt. Beide lösen sich darin zugleich auf. Man dampft die Auflösung in einer Retorte ab, um die Luft abzuhalten und erhitzt dann den Rückstand bis er in den feurigen Fluß kommt.

Es bildet sich dieses Chlorür ferner, wenn man Salzsäure auf metallisches Kupfer bei Anwesenheit einer bestimmten Menge Luft einwirken läßt, oder auch wenn man Kupfer mit Kupferchlorid zusammenbringt. Geht die Bildung langsam, so krystallisirt es oft in kleinen farblosen Tetraedern. Endlich entsteht dieses Chlorür noch, wenn man Chlorid mit einer Zuckerauflösung kocht; es setzt sich ersteres dann als weißes Pulver ab. Es besteht aus 1 At. Kupfer = 395 und 1 At. Chlor 221,5 oder in 100 Thl. aus 64,1 K. und 35,9 Ch.

Kupferchlorid. (Bichlorure de cuivre.)

2157. Trocken ist es leberbraun, an der Luft aber wird es durch Wasserabsorbtion blau. Im Wasser und Alkohol ist es leicht löslich und da es sehr zerfließlich ist, so krystallisirt es nur schwierig. In der Hitze verliert es sein Wasser, kommt in den feurigen Fluß und verwandelt sich unter Chlorentbindung in Chlorür. Wird es mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Alkali versetzt, so

Man bereitet das Kupferchlorid direkte, indem man Chlor über erhitztes Kupfer hinleitet; einfacher ist es aber, Salzsäure auf Kupferoxyd wirken zu lassen. Die wohlfeilste Methode ist jedoch unstreitig, wenn man Kupfervitriol durch Chlorcalcium zersetzt. Der gefällte Gyps wird abfiltrirt, die Auflösung bis zur Syrupsdicke abgedampft und dann mit Alkohol versetzt, welcher das Chlorid auflöst und den noch vorhandenen schwefelsauren Kalk fället. Nimmt man etwas überschüssigen Kupfervitriol, so erhält man auf diese Weise sehr reines Chlorid. Es besteht aus 1 At. Kupfer = 395,6 und 2 At. Chlor = 442,6 oder in 100 Thl. aus 47,1 K. 52,9 Ch.

Kupferbromür. (Bromure de cuivre.)

2158. Das Kupfer verhält sich gegen Brom gerade wie gegen Chlor. Das Bromür ist in dünnen Blättchen durchscheinend; im Wasser ist es unauflöslich. Die Salzsäure löst es auf, ohne es zu zersetzen, die Essigsäure wirkt gar nicht darauf ein, ebenso wenig die konzentrirte und kochende Schwefelsäure. In einer Röhre kann es stark erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden, während es an der Luft im Tiegel erhitzt, Dämpfe entwickelt, die die Flamme grün färben, und zuletzt Kupferoxyd als Rückstand hinterläßt.

Kupferbromid. (Bibromure de cuivre.)

2159. Löst man Kupferoxyd in Bromwasserstoffsäure auf, so erhält man das Bromid. Die Auflösung desselben ist grün, durch Abdampfen aber färbt sie sich kastanienbraun und liefert beim Erkalten Krystalle. Dieses Bromid krystallisirt übrigens schwierig wegen seiner leichten Zerfließbarkeit. Zur Trockniß abgedampft wird es bleigrau metallisch glänzend. In einer die Rothglut noch nicht ganz erreichenden Hitze giebt es Brom ab und wird Bromür.

---

miakauflösung befeuchtet, und die sich ansetzende grüne Kruste immer wieder abkratzt; es ist dieß das ächte Braunschweiger Grün. A. u. E.

Jodkupfer. (Iodure de cuivre.)

2160. Man kennt diese Verbindung noch wenig. Sie entsteht, wenn man eine Kupferoxydauflösung in eine Auflösung von Jodalkalimetall gießt. Es bildet sich ein grauer Niederschlag, der ein Gemenge von Kupferiodür und Jod zu seyn scheint.

Halbschwefel-Kupfer. (Protosulfure de cuivre.)

2161. Es giebt zwei Kupfersulphuride, wovon das eine dem Oxydul und das andere dem Oxyd entspricht. Das Wichtigste ist das in der Natur vorkommende Halbschwefelkupfer oder der Kupferglanz (Kupferglaserz). *) Er ist dicht, matt und hat eine blätterige Struktur; seine Schmelzbarkeit ist so groß, daß es schon über eine Kerzenflamme gehalten fließt. Das spezifische Gewicht steht zwischen 4,7 und 5,3. Es ist sehr milde, dunkelgrau und metallisch glänzend. Durch Glühen an der Luft wird es zersetzt; in den oxydirenden Säuren löst es sich leicht auf, dagegen nur sehr schwierig in den übrigen.

Durch Wasserstoff wird es nicht reduzirt. Es verbindet sich leicht mit andern Sulphuriden, wie mit denen des Eisens, Blei's und Wismuths und bildet damit mehrere sehr

Man erhält das Halbschwefelkupfer, wenn man ein Gemenge von den drei Theilen Schwefel mit acht Theilen Kupferfeilspänen erhitzt. Die Masse erglüht heftig und entwickelt bei einem Überschusse von Kupfer, Wasserstoffgas; Schwefelwasserstoff aber, wenn ein Schwefelüberschuß vorhanden ist. Selten ist die geschmolzene Masse gleich anfangs reines Schwefelkupfer, denn gewöhnlich enthält sie noch Kupferüberschuß. Pulverisirt man sie wieder und glüht sie aufs Neue mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefel, so erhält man reines Halbschwefelkupfer. Das Produkt ist eine krystallinische Masse und gleicht dem Kupferglanz. Es besteht aus 2 At. Kupfer = 791,4 und 1 At. Schwefel = 201,1 oder in 100 Thl. aus 79,73 K. und 20,27 S.

Einfach-Schwefelkupfer. (Bisulfure de cuivre.)

2162. Dieses Sulphurid bildet sich, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Kupferoxydauflösung leitet; *) es fällt dann als schwarzbrauner Niederschlag zu Boden; dieser oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Man erhält ihn gewöhnlich bei Analysen, allein wegen seiner Unbeständigkeit ist er nicht geeignet, um den Kupfergehalt daraus direkte zu berechnen; man verwandelt ihn deshalb zuvor durch Glühen an offner Luft in Oxyd. Es enthält dieses Sulphurid 1 At. Kupfer = 395,6 und 1 At. Schwefel = 201,1 oder in 100 Thl. 66,3 K. und 33,7 S.

Kupferkies.

2163. Es kommt unter diesem Namen ein Doppelsulphurid von Kupfer und Eisen sehr häufig in der Natur vor, welches für die Kupfergewinnung von großer Wichtigkeit ist. Es bildet diese Miner im Ur- und Übergangsgebirge mächtige Gänge. Die Kupfergruben zu St. Bel bei Lyon, zu Derbyshire, Freiberg, am Harz, so wie die in Böhmen, Ungarn und Schweden gehören hierher.

*) Auch in der Natur kommt es als Kupferindig vor, der nach Walchner aus 64,7 Kupfer, 32,6 Schwefel und etwas Blei und Eisen besteht. A. u. E.

Der Kupferkies hat Metallglanz, ist messinggelb und krystallisirt in Tetraedern. Er schmilzt schon bei ziemlich niedriger Temperatur und erleidet dann keine Veränderung. Stark in verschlossenen Gefäßen geglüht, verliert er etwas Schwefel aus dem Schwefeleisen; an der Luft kalzinirt verwandelt er sich, wenn man schwächeres Feuer giebt, in schwefelsaure Salze, in höherer Temperatur aber bildet sich nur schweflichte Säure nebst Kupfer- und Eisenoxyd. Durch die nicht oxydirenden Säuren wird der Kupferkies nicht angegriffen, um so leichter dagegen von Salpetersäure und Königswasser.

Von dem ihm sehr ähnlichen Schwefelkies unterscheidet sich der Kupferkies durch sein dunkleres Gelb und durch seine geringere Härte, da er nicht wie jener am Stahle Funken giebt. Mit Salpetersäure behandelt liefert er sogleich eine bläulich grüne Auflösung, während die Schwefelkiesauflösung gelb ist.

H. Rose fand im Kupferkies:

2 At. Eisen	678	29,8
2 At. Kupfer	792	34,8
4 At. Schwefel	804	35,4
	2274	100,0

Diese Mischung entspricht einer Verbindung von 1 At. Anderthalbschwefeleisen und 1 At. Halbschwefelkupfer.

Um den Kupferkies zu analysiren, behandelt man ihn

us der erhaltenen Auflösung fället man durch Schwefel-
asserstoff den Kupfergehalt, der dann als Schwefelkupfer abge-
jieden, und durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt wird.

Es giebt eine andere Verbindung von Schwefelkupfer
it Schwefeleisen, das Buntkupfererz, das durch die
lanchfaltigkeit seiner Farben sich auszeichnet. Es ist roth,
raun, violett, grün und blau, läßt sich durch den Finger-
ıgel ritzen und enthält, verglichen mit dem Kupferkies, für
eselbe Quantität Anderthalb-Schwefeleisen, die doppelte
lenge Schwefelkupfer. Klaproth analysirte eine schöne
arietät von Hitterdahl in Norwegen und fand darin
er mal mehr Schwefelkupfer als im Kupferkies.

Fahlerz. (Cuivre gris.)

2164. Das Fahlerz und die verwandten kupferhaltigen
lineralien sind Verbindungen von Kupferkies mit Arsenik-
ıer Antimonmetallen; zuweilen findet sich auch Schwefel-
ber darin und gewöhnlich ist es mit Schwefelblei, Schwe-
nk und sogar mit Schwefelquecksilber gemengt. Diese Erze
ıben eine sehr komplizirte Mischung, weshalb es auch
ıwierig zu bestimmen ist, wie die Elemente derselben mit
nander verbunden sind. Berzelius macht aus sämmt-
hen Verbindungen dieser Art vier Varietäten: 1.) das Blei-
ıhlerz, ein Gemenge von Kupferkies und Antimonblei;
) das Kupferfahlerz, ein Gemenge von Kupferkies mit
ntimonkupfer; 3.) das Graugültigerz, ein Gemenge
ɔn Kupferkies und Schwefelantimon; 4.) das Schwarz-
ültigerz, ein Gemenge von Kupferkies und Schwefel-
ber.

Das gewöhnliche Fahlerz ist stahlgrau, oft stark metallisch
länzend; als Pulverschwarz, bisweilen ins Röthliche spielend.
ɔpez. Gew. = 4,86, aber auch oft abweichend davon. Es kry-
allisirt gleich dem Kupferkies in Tetraedern. Die Farbe
ariirt sehr, je nachdem es Arsenik oder Spießglanz enthält;
n letztern Falle ist es immer dunkler.

Aus nachstehenden Analysen geht hervor, wie schwierig
ɜ ist, die Zusammensetzung dieser Erze durch eine allgemein
ültige stöchiometrische Formel auszudrücken.

Klaproth fand in mehreren Varietäten des lichten Fahlerzes aus den Gruben von Freiberg.

	Hohe Birke.	Kranzt.	Jonas.
Kupfer	41,0	48,0	42,5
Arsenik	24,1	14,0	15,6
Eisen	22,5	25,5	27,5
Schwefel	10,0	10,0	10,0
Silber	0,4	0,5	0,9
Spießglanz	0,0	—	1,5
	98,0	98,0	98,0

Das dunkle Fahlerz, Grau- und Schwarzgültigerz ist dem vorigen ähnlich, unterscheidet sich aber wesentlich wieder dadurch, daß das Arsenik durch Spießglanz dann ersetzt wird. *) Klaproth fand

	Ermnitz.	Kapnick.	Ungarn.	Annaberg.	Klausthal.	Wolfa
Kupfer	31,36	37,75	39,0	40,25	37,5	2[illegible]
Eisen	3,30	3,25	7,5	13,50	6,5	7[illegible]
Arsenik	—	—	—	0,75	—	—
Spießglanz	34,09	22,0	19,5	23,00	29,0	2[illegible]
Silber	14,77	0,25	—	0,30	3,0	13[illegible]
Schwefel	11,50	28,00	26,0	18,50	21,5	25[illegible]
Zink	—	5,0	—	—	—	—
Quecksilber	—	—	6,25	—	—	—
	95,02	96,25	98,25	96,30	97,5	9[illegible]

Selenkupfer. (Seleniure de cuivre.)

2165. Fället man schwefelsaures Kupfer durch Selenwasserstoff, so erhält man schwarze Flocken von Selen-

hmelzbar, weiß, spröde, krystallinisch und so hart wie Stahl. Man erhält es, wenn man auf geschmolzenes Kupfer allmähl kleine Phosphorstücke wirft, oder über rothglühende Kupferdrähte Phosphordampf leitet. Auch läßt es sich durch Reduktion des phosphorsauren Kupfers mittelst Kohle darstellen, oder auch, indem man ein Gemenge von Kupfer, phosphorsaurem Kalk und Kohle im Tiegel glüht. *) Dieses Phosphorkupfer enthält 2 At. Kupfer = 80 und 1 At. Phosphor = 20.

Andere Varietäten von Phosphorkupfer entstehen, wenn man Phosphorwasserstoffgas mit Kupfersalzen zusammenbringt, allein diese Produkte sind sehr unbeständig und bilden an der Luft leicht Phosphorsäure. Frisch bereitet sind sie schwarzbraune Pulver.

Arsenikkupfer. (Arséniure de cuivre.)

2167. Das Arsenikkupfer ist graulich weiß und in Bruche körnig. Man bereitet es wie Phosphorkupfer, indem man Kupfer mit einem Arseniküberschuß rothglüht. Das Produkt enthält 2 At. Kupfer = 62,8 und 1 At. Arsenik = 37,2.

Auch wenn man Arsenikwasserstoffgas auf Kupfersalze einwirken läßt, entstehen verschiedene Arten von Arsenikkupfer, welche sich gleich dem Phosphorkupfer als schwarze Pulver darstellen. Während dieses aber sich im Quecksilber nicht auflöst, verbindet sich das Arsenikkupfer sehr leicht damit und bildet eine dicke Amalgammasse, die sich vom überschüssigen Quecksilber von selbst abscheidet.

Kupfersalze.

2168. Man kennt Orydul- und Orydsalze des Kupfers; die erstern sind nicht sehr beständig und noch wenig untersucht; die zweiten aber kennt man ziemlich genau.

Orydulsalze. Löst man sie in viel Wasser auf, so zersetzen sie sich in Orydsalze und metallisches Kupfer. Die auflöslichen Orydulsalze werden oraniengelb durch die ätzenden und kohlensauren fixen Alkalien gefällt. Durch Salpetersäure und Chlor können sie schnell und selbst in der Kälte

*) Eine Verbindung von Kupfer mit weniger als 1/12 Phosphor kann zu Schneideinstrumenten gebraucht werden. A. u. E.

in Oxydsalze verwandelt werden, weshalb sie leicht zu erkennen sind.

Oxydsalze. Die auflöslichen sind blau oder grün, besonders wenn sie im Wasser wirklich aufgelöst sind. Im wasserfreien Zustand erscheinen sie entweder blau oder braun. Durch die Alkalien werden sie blau gefällt, und das überschüssige Ammoniak löst den Niederschlag zur lasurblauen Flüssigkeit wieder auf. Die schwefelwasserstoffsauren Salze und die auflöslichen Schwefelmetalle fallen sie braun oder schwarz; desgleichen der Schwefelwasserstoff für sich allein schon. Das gelbe Cyaneisenkalium erzeugt in den Kupferoxydauflösungen einen kastanienbraunen oder blutrothen Niederschlag, und ist das empfindlichste Reagens dafür. Galläpfelaufguß fällt sie grau; durch Eisen, Zink und Blei wird metallisches Kupfer daraus reduzirt.

Das metallische Kupfer selbst verwandelt die Oxydsalze in Oxydulsalze. Die oxalsauren, benzoesauren und bernsteinsauren Salze fällen die Kupferoxydauflösungen.

Die Kupferoxydsalze sind giftig und erzeugen fast immer heftige Kolik, die oft schon nach einigen Stunden, aber auch erst nach 1—2 Tage eintritt.

Da das Kupfermetall nicht giftig ist und das Eisen das Kupfer reduzirt, so kann man Eisenfeile als sicheres Mittel gegen Kupfervergiftungen geben. Man giebt 15—20 Gran Eisenfeilspäne in Honig und wiederholt die Gabe alle

Säulen oder Tafeln. Spez. Gew. = 2,19. Es löst sich in 4 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf, während von kochendem Wasser schon 2 Thl. zur Auflösung hinreichen. Es schmeckt herb metallisch, sehr widrig und erregt leicht Erbrechen. Beim Krystallisiren nimmt es viel Wasser auf. An der Luft verwittert es an der Oberfläche etwas und wird trübe und weiß. Schon durch mäßiges Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, ohne jedoch zersetzt zu werden und bildet dann im wasserlosen Zustand ein blaulich weißes Pulver. In hoher Temperatur wird es vollständig zersetzt, indem sich die Schwefelsäure verflüchtigt und das Kupferoxyd als Rückstand bleibt; erstere zerfällt dann zum Theil von selbst wieder in schweflichte Säure und Sauerstoff.

Man bereitet das schwefelsaure Kupfer leicht, indem man schwache Schwefelsäure unter dem Zutritt der Luft auf metallisches Kupfer wirken läßt. *)

Im Großen stellt man dasselbe durch Rösten des Kupferkieses dar; man laugt die geröstete Masse aus und dampft die Lauge ab. Zuweilen behandelt man auch die gerösteten Kiese mit Schwefelsäure, um das darin befindliche Kupferoxyd, was sich bei zu heftigen Rösten gebildet hat, wieder aufzulösen.

Man erhält ferner in Paris den Kupfervitriol in großen Massen bei der Zersetzung des schwefelsauren Silbers durch metallisches Kupfer. Diese Arbeit nimmt man beim Affiniren des goldhaltigen Silbers vor.

Auch natürlicher Kupfervitriol kommt vor; es ist ein Produkt der langsamen Verbrennung des Schwefelkupfers. Bisweilen findet es sich krystallisirt in den Kupfergruben, öfter aber noch in den Grubenwassern derselben. Dieses Salz besteht aus

*) Es ist dieß eine äußerst langwierige Operation; weit schneller kann man in den Laboratorien dieses Salz bereiten, wenn man konzentrirte Schwefelsäure mit Kupfer erhitzt, dabei geht aber Schwefelsäure verloren, die, indem sie Sauerstoff zur Oxydation hergiebt, als schweflichte Säure fortgeht; im Großen angewendet würde diese Methode demnach keinen Vortheil bringen, zumal da man wegen der anzuwendenden Gefäße in Verlegenheit kommen würde.

A. u. E.

1 At. Kupferoxyd . .	495,6	49,73	100
1 At. Schwefelsäure . .	501,1	50,27	
1 At. wasserfreies Salz	996,7	63,94	100
10 At. Wasser	562,5	36,06	
1 At. krystall. Salz . .	1559,2		

Das schwefelsaure Kupfer wird in der Medizin als ein schwaches Ätzmittel angewendet. Zu technischen Zwecken wird ferner sehr viel gebraucht. Man kalkt das zum Säen bestimmte Getraide damit ein, um es gegen den Brand zu schützen; man bereitet viele Kupferfarben daraus z. B. das Bergblau, das scheel'sche Grün, Mineralgrün, das sogenannte Braunschweiger Grün ꝛc. In der Seiden- und Wollfärberei wird zu Schwarz viel gebraucht. *)

Der im Handel vorkommende Kupfervitriol kann mit schwefelsaurem Eisen verunreinigt seyn, was jedoch leicht zu entdecken ist, wenn man die Auflösung desselben mit Ammoniak übersättigt; das anfangs gefällte Kupferoxyd löst sich vollkommen darin auf, während das Eisenoxyd zurückbleibt. Zuweilen enthält er auch schwefelsaures Kupferoxydul; die konzentrirte wäßrige Auflösung trübt sich dann beim Verdünnen mit Wasser, indem ein gelblicher Niederschlag von sehr fein zertheiltem Kupfer sich absetzt. **)

Drittel schwefelsaures Kupfer (Sulfate tribasique). Es entsteht, wenn man das neutrale Salz durch

eine zur gänzlichen Zersetzung unzureichende Menge Ätzkali fäl-
let. Berzelius fand das grüne Pulver zusammengesetzt aus

2.) Aus künstlich dargestelltem Schwefelkupfer. Diese Methode liefert ein sehr reines Produkt. Man fertigt zuerst das Schwefelkupfer an, indem man entweder das Kupfer in Flammöfen glüht und dann etwa 1/3 seines Gewichtes grob gestoßenen Schwefel darauf wirft (Ronan und Schreiberhan) oder man schichtet das Kupfer in dünnen Scheiben mit Schwefel; letzteres geschieht in einem aus Backsteinen erbauten Ofenraum, der nach vollendeter Schichtung zugebaut und dann von außen heftig geglüht wird. Das erzeugte Schwefelkupfer wird in Flammöfen längere Zeit kalzinirt und dadurch in schwefelsaures Kupferoxydul und Oxyd verwandelt. Man laugt nun die heiße Masse in Bottichen mit Wasser aus, dem man bisweilen noch Schwefelsäure zusetzt, um die Auflösung eines dabei sich bildenden basischen Salzes zu bewirken. Der unaufgelöste Rückstand wird wiederholt geschwefelt und oxydirt; die erhaltene Lauge aber konzentrirt in Läuterkästen geklärt und in kupfernen oder bleiernen Gefäßen der Krystallisation überlassen. Die Mutterlauge kann wiederum der zu versiedenden Lauge zugesetzt werden.

3.) Der Kupfervitriol kann auch aus altem Bruchkupfer oder kalzinirtem Schwarzkupfer (Rohkupfer) durch Kochen mit Schwefelsäure von 1,85 spez. Gew. bereitet werden. Dieses Verfahren kann nur in Schwefelsäurefabriken mit Vortheil betrieben werden, wo man die sich bildende schweflichte Säure in die Bleikammern leitet. Durch diesen Prozeß erhält man eine schmutzig weiße, zähe Masse, die wasserfrei ist und überschüssige Säure enthält. Im Wasser löst sich dieselbe zu einer schönen blauen Flüssigkeit auf, aus der, wenn sie hinlänglich konzentrirt ist, das schwefelsaure Kupfer anschießt. Ist Überschuß von Kupfer vorhanden, so erzeugt sich ein schwarzer Rückstand von wasserfreiem drittelschwefelsaurem Kupferoxyd, der aber durch Säurezusatz auch in Kupfervitriol verwandelt werden kann.

In den Münzwerkstätten beim Weißsieden der ausgeglühten, schwarzangelaufenen kupferhaltigen Silberplatten in verdünnter Schwefelsäure, so wie beim Beizen des geglühten Kupferblechs erhält man auch Auflösungen von schwefelsaurem Kupfer, die zu Vitriol versotten werden können. Man könnte zu diesem Ende auch des natürlichen Malachits und Lasurerzes sich bedienen, indem diese mit Schwefelsäure zu Vitriol verarbeitet mehr Gewinn brächten, als wenn sie zu Kupfermetall verschmolzen würden. —

Der käufliche Kupfervitriol ist oft mit Eisen oder auch Zink verunreinigt. Man erfährt dieß, indem man ihn auflöst, mit etwas Schwefelsäure übersättigt und dann durch Schwefelwasserstoff das Kupfer daraus fället.

Man filtrirt das Schwefelkupfer und untersucht nun die abfiltrirte Flüssigkeit auf Eisen, Zink, Nickel ꝛc., welche alle bei Säureüberschuß nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Ist das Eisen, welches gewöhnlich als Oxydul im Kupfervitriol ist, durch etwas Chlor oder durch Kochen mit einigen Tropfen Salpetersäure in Oxyd verwandelt worden, so kann die Auflösung auch durch Ammoniak niedergeschlagen werden; das Eisenoxyd bleibt dann zurück, dagegen geht das Zink mit in die Auflösung. Darin kann es

3 At. Kupferoxyd . . .	63,9
1 At. Schwefelsäure . . .	21,6
6 At. Wasser	14,5
	100,0

erst entdeckt werden, wenn man dieselbe mit überschüssigem Ätzkali versetzt und kocht; das Kupferoxyd fällt nun nieder, während das Zink aufgelöst bleibt und aus der Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure neutralisirt worden, durch kohlensaures Kali oder Natron als ein weißer Niederschlag gefällt wird.

Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisenoxydul oder gemischter Vitriol. Kupferoxyd und Eisenoxydul sind isomorph und können sonach sich einander in einem Salze vertreten, oder daß die Krystallform desselben im Wesentlichen abgeändert wird. Beide Salze verbinden sich deshalb in den mannichfaltigsten Verhältnissen mit einander und krystallisiren dann in schiefen und geschobenen vierseitigen Säulen von mehr oder weniger hellblauer, ins Grünliche spielender Farbe je nach dem Gehalt an Kupfer oder Eisen. Diese Vitriole werden auf den Vitriolhütten auf verschiedene Weise bereitet und kommen unter mehrerlei Namen im Handel vor. Zwei-Adler, Drei-Adler, Vier-Adler, Admonter und Salzburger Vitriol sind die bekanntesten Sorten, in welchen Kupfer und Eisen in sehr verschiedenem Verhältniß mit einander vereinigt sind.

Hat man Kupferkies oder kupferhaltigen Schwefelkies, so werden diese Erze entweder in Haufen auf Holz oder in Flammöfen geröstet und dann ausgelaugt und die Lauge versotten, aus welcher dann der gemischte Vitriol anschießt. Um ihn in schönen Krystallen zu erhalten, setzt man in die Wachskalen, gerade wie bei Eisen und Kupfervitriol, Holzstäbe hinein, an welchen sich dann gewöhnlich schönere und reinere Krystalle als an den Wänden ansetzen.

Ein zweites Verfahren besteht darin, in die saure Eisenvitriollauge beim Versieden Kupfer zu legen, welches allmählig sich auflöst und dann eine

Selenichtsaures Kupferoxyd. (Selenite de deutoxide de cuivre.)

2170. Mengt man eine heiße Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit einer Solution von doppeltselenichtsaurem Ammoniak, so bildet sich ein gelblicher flockiger Niederschlag, der sich aber bald als kleine seidenförmige Kryställchen von grünlich blauer Farbe absetzt. Diese Krystalle sind neutrales selenichtsaures Salz. Sie lösen sich weder im Wasser, noch in flüssiger Selensäure auf. Erhitzt zersetzt sich dieses Salz nach und nach und hinterläßt nur Kupferoxyd.

Es giebt auch ein basisches selenichtsaures Kupferoxyd.

Salpetersaures Kupferoxyd oder Kupfersalpeter. (Nitrate de deutoxide de cuivre.)

2171. Es ist blau, krystallisirbar und sehr auflöslich in Wasser und Alkohol. Erhitzt zersetzt es sich in grünes basisches Salz und in Salpetersäure, die sich großentheils unverändert entbindet. Das basische Salz aber zersetzt sich bei längerem Erhitzen in salpetrichte Säure, Sauerstoffgas und Kupferoxyd. Durch Kohle wird es leicht reduzirt, indem es zuvor mit derselben verpufft. Das Zinn wird durch dasselbe unter Erglühen oxydirt. Um dieß zu zeigen pulverisirt man dieses Salz und wickelt es, nachdem es zuvor mit einigen Tropfen Wassers befeuchtet worden, in Zinnfolie. In wenigen Augenblicken reagiren beide auf einander und es entbindet sich viel Stickstoffoxyd, während das Kupfer reduzirt und das Zinn in Zinnsäure verwandelt wird.

---

lich lasurblauen durchsichtigen Säulen, wird an der Luft hellblau und undurchsichtig, indem sie Ammoniak verliert. Beim Erhitzen liefert sie reines und schweflichtsaures Ammoniak und läßt Kupferoxydul nebst schwefelsaurem Kupferoxyd zurück. In 1 1/2 kaltem Wasser ist es löslich, dagegen ist es in Weingeist unlöslich. Nach Trautwein erhält man es in sehr schönen großen Krystallen, wenn man 1 Thl. gepulverten Kupfervitriol in ein erwärmtes Glas bringt und mit 3—4 Thl. Ätzammoniak von 0.94—0,936 spez. Gew. übergießt und schüttelt, bis sich das Salz vollständig darin aufgelöst hat. Man filtrirt hierauf die lauwarme Flüssigkeit in eine Schaale und überläßt sie, mit einer Glasscheibe bedeckt, der Krystallisation. Nach 24 Stunden ist das Doppelsalz in schönen vierseitigen Säulen angeschossen; man nimmt diese aus der Mutterlauge, trocknet sie zwischen Löschpapier und bewahrt sie in

Man bereitet das salpetersaure Kupfer, indem man das Metall in Salpetersäure auflöst, abdampft und krystallisiren läßt. *)

Aus dem salpetersauren Kupfer wird durch Glühen das Kupferoxyd dargestellt, welches man zur Analyse organischer Körper anwendet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß man dieses Salz in England zur Bereitung des schönen englischen Bergblau's gebraucht. Es besteht aus 1 At. Kupferoxyd = 495,6 und 1 At. Säure = 677,0 oder in 100 Thl. aus 42,26 K. und 57,74 S.

Fünftel salpetersaures Kupfer (Nitrate quintibasique.) Dampft man eine Auflösung von salpetersaurem Kupfer ab, so entbindet sich Wasser und Säure; zuletzt aber wird die Masse dick und bildet einen grünen Klumpen von blättriger Structur, welcher ein basisches Salz ist. Man wäscht dieses mit heißem Wasser, um das noch nicht zersetzte neutrale Salz wegzuschaffen. Diese basische Verbindung enthält 5 At. Kupferoxyd = 65, 1 At. Salpetersäure = 19 und 10 At. Wasser = 16.

Phosphorsaures Kupfer. (Phosphate de cuivre.)

2172. Man kennt mehrere Arten von phosphorsaurem Kupferoxyd, welche theils natürlich vorkommen, theils Produkte der chemischen Kunst sind.

[redacted]

ſelbſt nach dem er geglüht worden und durch Kohle leicht zu Phosphorkupfer reduzirbar. Auch der Waſſerſtoff bewirkt deſſen Reduktion leicht. Dieſes Salz enthält 3 At. Kupferoxyd = 52,8, 1 At. Phosphorſäure = 32,0 und 8 At. Waſſer = 15,2.

Halbphosphorſaures Kupfer (Phosphate bibasique.) Es kommt zu Liebethen in Ungarn vor und iſt ſelten. Es iſt dunkelgrün und kryſtalliſirt. Durch Glühen verliert es ſein Waſſer und wird braun. Dieſes Mineral enthält 4 At. Kupferoxyd = 63,9, 1 At. Phosphorſäure = 28,7 und 4 At. Waſſer = 7,4.

Will man daſſelbe analyſiren, ſo löſt man es in Salpeterſäure auf, neutraliſirt die Flüſſigkeit und fället daraus mittelſt eſſigſaurem Blei die Phosphorſäure. Nachdem man das entſtandene phosphorſaure Blei filtrirt hat, ſcheidet man durch ſchwefelſaures Natron den Bleiüberſchuß ab und fällt hierauf durch Ätzkali das Kupfer.

Um ein möglichſt genaues Reſultat zu erhalten, muß man das erhaltene und gewogene phosphorſaure Blei wieder durch Schwefelſäure zerlegen und aus dem gewonnenen ſchwefelſauren Blei die Baſis berechnen und dieſe dann vom Gewichte des phosphorſauren Blei's abziehen, um den wahren Gehalt an Phosphorſäure zu erhalten. Dieſes umſtändliche Verfahren iſt nöthig, weil der Niederſchlag von phosphorſaurem Blei nicht immer auf gleiche Weiſe zuſammengeſetzt iſt.

Zwei Fünftel phosphorſaures Kupfer (Phosphate $\frac{2}{5}$ basique.) Es kommt noch ein phosphorſaures Kupfer zu Rheinbreitenbach vor, welches nach Lunn enthält: 5 At. Kupferoxyd = 62,9, 1 At. Phosphorſäure = 22,7 und 10 At. Waſſer = 14,4.

Arsenikſaures Kupfer. (Arseniate de cuivre.)

2173. Es exiſtiren mehrere Verbindungen dieſer Art, die noch einer genauern Unterſuchung bedürfen. Sind die bisherigen Analyſen richtig, ſo kann man ſie in drei Abtheilungen bringen.

Neutrales Salz. Ein neutrales arsenikfaures Kupferoxyd kennt man bis jetzt noch nicht, allein es existiren viele andere Verbindungen, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in einem sehr bestimmten Verhältniß zu jenem stehen, so daß, wenn man annimmt die Basis werde in allen durch 10 Atome ausgedrückt, die Säureatome in dem Verhältniß der Zahlen 5, 4, 3, 2 und 1 abnehmen.

1.) Blättriges. Vauquelin analysirte dieses Mineral, welches von einer andern blättrigen, durch Chenevix analysirten Varietät sich wesentlich unterscheidet.

2.) Faseriges. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen von olivengrüner ins leberbraune sich ziehenden Farbe. Spez. Gew. = 4,28.

3.) In dreiseitigen Säulen krystallisirtes. Es ist schön bläulich grün, bisweilen sind die Krystalle undurchsichtig und fast schwarz. Spez. Gew. = 4,28.

4.) In spitzen Octaedern krystallisirtes. Die Krystalle sind gewöhnlich sekondäre Formen und zwar geschobene vierseitige Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung.

5.) In stumpfen Octaedern krystallisirtes. Farbe himmelblau bis grasgrün variirend. Spezif. Gew. = 2,88. Es ritzt den Kalkspath, aber nicht den Flußspath.

Es folgen hier die Analysen dieser arsenikfauren Kupfersalze:

	Neutrales.	(1) Kupferglimmer.	(2) Olivenerz.
Kupferoxyd	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Halbarsenikſaures Kupfer. Es iſt nicht un-
hrſcheinlich, daß eine der von Chenevix analyſirten Va-
täten hierher zu rechnen iſt. Merkwürdig iſt es, daß dieſe
ſſerfrei iſt, während alle übrigen natürlich vorkommenden
änderungen hydratiſch ſind. Dieſe kryſtalliſirt in ſpitzen
raedern und iſt dunkel bouteillengrün, wenn ſie in dünnen
ättchen bei durchſcheinendem Lichte geſehen wird. Sie
t den Flußſpath, wiegt 4,28 und enthält 4 At. Kupferoxyd
und 1 At. Arſenikſäure 42.

Viertelarſenikſaures Kupfer. Es kryſtalliſirt
dünnen ſechsſeitigen Tafeln, welche wie der Glimmer leicht
ltbar ſind. Es iſt dunkel ſmararagdgrün und wiegt 2,54.
m Kalkſpath wird es geritzt, ritzt aber den Gyps. Zu-
mmengeſetzt iſt es aus 8 At. Kupferoxyd 58,6, 1 At. Arſe-
ſäure 21,3 und 24 At. Waſſer 20,1.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt ſich, daß die Verbin-
ngen der Arſenikſäure mit Kupferoxyd ſehr variiren. Es
zt dieß ſchon die Farbe derſelben, welche von dunkelgrün in
lgrün, bläulich weiß und endlich in rein weiß übergeht.
rzüglich in Cornwallis finden ſich die meiſten Varietä-
, denn alle diejenigen, deren Analyſen oben mitgetheilt
rden, ſind von dort.

hlenſaures Kupferoxydul. (Protocarbonate de cuivre.)

2174. Collin und Taillefert erhielten dieſes Salz,
em ſie Kupferchlorür durch kohlenſaures Natron zerſetzten.
n muß bei der Darſtellung die Luft davon abhalten. Der
derſchlag hat ſowohl hinſichtlich ſeiner Farbe als ſeiner
igen Eigenſchaften viel Ähnlichkeit mit dem Oxydul ſelbſt.

hlenſaures Kupferoxyd. (Lat. Cuprum carbonicum. Franz. Carbonate de deutoxide de cuivre.)

2175. Es giebt mehrere kohlenſaure Kupferoxydſalze;
waſſerfreie iſt braun und kommt zuweilen in der Natur
. Man erhält es, wenn man das durch doppelte Wahl-
wandtſchaft dargeſtellte Salz kocht. Gay-Luſſac zeigte,

daß das kohlensaure Kupfer, anhaltend mit heißem Wasser ausgewaschen, nicht nur seinen Wassergehalt, sondern auch seine Kohlensäure verliert, und zuletzt nur schwarzes Kupferoxyd zurückbleibt.

Das wasserfreie kohlensaure Salz erhält man, wenn das hydratische kohlensaure Salz, im Wasser aufgeschlämmt, kurze Zeit gekocht wird.

Das natürlich vorkommende wasserfreie kohlensaure Kupfer ist braun, im Bruche muschlich und leicht löslich in Säuren. Nach Thomson enthält es: Kohlensäure 16,7, Kupferoxyd 60,75, Eisenoxyd 19,5, Kieselerde 2,10.

Wasserhaltiges, zwei drittel kohlensaures Kupferoxyd (Kupferlasur). Dieses Mineral zeichnet sich durch seine schöne blaue Farbe aus. Es ist weich und läßt sich leicht pülvern. Spez. Gew. = 3,6. Selten kommt die Kupferlasur in solcher Menge vor, daß man darauf einen Grubenbau anlegen könnte. In Chessy hat man jedoch bedeutende Massen davon vorgefunden, allein sie sind schon ziemlich ausgebeutet. Das blaue kohlensaure Kupfer kommt viel seltener als das grüne vor, gewöhnlich aber begleitet dieses das erstere.

Man analysirt das kohlensaure Kupfer auf folgende Weise:

[redacted]

	Klaproth.	Vauquelin.
Kupferoxyd . .	70	68,5
Kohlensäure . .	24	25,0
Wasser	6	6,5
	100	100,0

Es läßt sich dieses Salz auch künstlich darstellen, aber das Verfahren wird geheim gehalten. In England wird es im Großen bereitet und als Bergblau (cendres bleues) in den Handel gebracht. Dieses Kunstprodukt darf übrigens nicht mit dem unter gleichem Namen in Frankreich im Handel vorkommenden verwechselt werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß man in England das salpetersaure Kupfer anwendet und der Analogie nach zu schließen, wird dasselbe durch anderthalb oder vielleicht selbst durch doppeltkohlensaures Kali zersetzt. Philips fand im Bergblau: Kupferoxyd 69,08, Kohlensäure 25,46, Wasser 5,46.

Diese Analyse stimmt ganz mit der des natürlichen kohlensauren Kupfers überein *); beide stellen sich als zweidrittel kohlensaures Salz dar. Dieses aber würde eigentlich bestehen aus

3 At. Kupferoxyd . . .	1485	69,0
4 At. Kohlensäure . . .	550	25,5
2 At. Wasser	112	5,5
	2147	100,0

Halbkohlensaures Kupferoxyd. Dieses bildet sich, wenn man ein Kupfersalz durch kohlensaures Alkali zersetzt. Es ist unlöslich und apfelgrün. Will man es schön darstellen, so muß man die Auflösung kochend fällen; man erhält dann ein krystallinisches Pulver. Berzelius fand in diesem Salze 1 At. Kupferoxyd 71,84, 1 At. Kohlensäure 19,95 und 2 At. Wasser 8,21.

---

*) Die Kupferlasur findet sich theils krystallisirt, theils traubig und nierenförmig, theils derb, erdig und eingesprengt auf Gängen und Lagern in Gneis, Grauwacke, Kalk und Sandstein ꝛc. Sie wurde schon seit langer Zeit als Malerfarbe, ächtes Berg- oder Mineralblau benutzt und vorzugsweise aus der jetzt eingegangenen Fabrik zu Schwaz in Tirol in den Handel gebracht. Der Grünspan, der sich auf kupfernen oder messingenen Geschirren in feuchter Luft bildet, gehört hierher und ist wohl vom essigsauren Kupferoxyd zu unterscheiden. A. u. E.

Wir müssen jedoch bemerken, daß Proust, dessen genaue Arbeiten hinlänglich bekannt sind, dieses Salz gerade so wie das zwei Drittel kohlensaure Salz zusammengesetzt fand. Das von Berzelius gefundene Resultat stimmt übrigens mit der Reaktion der kohlensauren Salze besser überein.

Unter Malachit versteht man gewöhnlich reines halbkohlensaures Kupfer; zuweilen jedoch enthält derselbe kieselsaures Kupfer beigemengt. Der Malachit ist nicht regelmäßig krystallisirt, sondern kommt gewöhnlich in nierenförmigen und knolligen Massen vor, die auf dem Bruche fein faserig und seidenglänzend erscheinen. Werden diese Massen zersägt, geschliffen und polirt, so eignen sie sich zu Tischplatten und machen dann wegen des in verschiedenen Richtungen erscheinenden herrlichen Glanzes einen schönen Effekt. Der Malachit ist ziemlich selten; die schönsten Stücke kommen vom Uralgebirge. *) Hier folgen einige Analysen desselben:

Kupferoxyd . . .	70,5	50	54,5
Kohlensäure . . .	18,0	7	15,0
Kieselerde	0,0	26	25,3
Wasser	11,5	17	5,2
	100,0	100	100,0

Kieselsaures Kupfer. (Silicate de cuivre.)

2176. Die Kieselerde verbindet sich mit dem Oxydul und Oxyd des Kupfers und bildet mit dem ersten ein purpur-

estandtheil des herrlichen Rubinglases der alten Glasmaereien.

Blaß gefärbtes Rubinglas ist nur schwierig herzustellen, weil die färbende Kraft des Kupferoxyduls so stark ist, daß schon sehr geringe Quantitäten desselben ein dunkelrothes Glas geben. Will man noch weniger Oxydul zufügen, so oxydirt es sich an der Luft höher und man erhält grünes Glas. Das Rubinglas wird also zu dunkelfarbig und ist bei durchfallendem Lichte nicht schön roth durchscheinend. Es erklärt sich daraus leicht, warum die alten Glaskünstler zu einem sehr sinnreichen Verfahren ihre Zuflucht nehmen mußten, um schön roth durchscheinende und zugleich doch starke Gläser zu bekommen. (S. Thl. 2. Anmerk. zu §. 1524.)

Um das Rubinglas zu erhalten, schmelzt man jetzt gewöhnliches Glas mit Eisenoxyd und Schwefelkupfer im Ofenhuß zusammen; es bildet sich dann wahrscheinlich Schwefeleisen und Kupferoxydul. Zugleich bleibt aber immer etwas Eisenoxyd im Glase.

Man darf dieses Rubinglas nicht mit dem rothen Glase verwechseln, welches mittelst des Cassius'schen Goldpurpurs in einer Zeit verfertigt worden, in welcher man das Kupferglas, dessen Darstellung erst in der neuesten Zeit wieder gelungen ist, nicht mehr bereiten konnte. Das Goldglas ist doch weit weniger durchsichtig, als das Kupferglas, und läßt sich deshalb sehr leicht von diesem unterscheiden. Die Verwechslung beider Gläser mit einander hätte während der französischen Revolution beinahe sehr traurige Resultate für die Kunst herbeigeführt. Man glaubte nämlich, daß die rothen Gläser der gemalten Kirchenfenster Gold enthielten, und wollte sie deshalb zerstören, um dieses Metall auszuscheiden. Glücklicherweise zeigte sich durch wiederholt vorgenommene Analysen, daß dieß nicht der Fall war. Es geht daraus für den Künstler die Lehre hervor, daß nur solche Denkmäler gegen frühzeitige Zerstörung gesichert sind, welche aus so werthlosem Stoff verfertigt worden, daß es nicht die Mühe verlohnt, dieselben auf andere Weise zu benutzen.

Aus dem Rubinglase in Masse verfertigt man gegenwärtig undurchsichtiges Krystallglas von schmutzig ziegelrother Farbe, das zwar dem rothen Glase der Glasmalerei nicht ähnlich ist, aber doch auf eine äußerst angenehme Weise geadert erscheint.

Kieselsaures Kupferoxyd. Es ist grün und findet sich als Mineral (Dioptas oder Kupfersmaragd.) Dieser enthält nach Gmelin 2 At. Kupferoxyd, 3 At. Kieselsäure und 2 At. Wasser. Es kommt bloß in der Kirgisensteppe vor. Hierher gehört auch der Kieselmalachit oder das Kupfergrün.

Kupferlegirungen.

2177. Das Kupfer verbindet sich mit den meisten Metallen und bildet damit sehr nützliche Legirungen. Wir wollen nun die in technischer Hinsicht besonders wichtigen Verbindungen sorgfältig prüfen.

Das Kupfer und die Metalle der erstern Abtheilung scheinen mit einander Verbindungen einzugehen, allein man kennt dieselben noch sehr wenig, und wir können deshalb zu dem, was beim Kupfer im Allgemeinen schon erwähnt worden (2151), nichts weiter hinzufügen. Kupfer und Eisen verbinden sich nur schwierig mit einander. Weiter unten soll von den bei Darstellung der Legirungen von Bronze und Eisen anzuwendenden Vorsichtsmaaßregeln die Rede

ier leicht schmelzbaren Verbindung anwenden. Es eignen h deshalb besonders das Roheisen oder andere leichtflüssige senlegirungen zur Darstellung dieser Art von Verbindungen

Schon sehr wenig Kupfer reicht hin, um das Eisen üchig zu machen. Zuweilen findet man diesen Fehler an uflichem Eisen.

Messing. (Laiton.)

2178. Unter dem Messing versteht man Legirungen m Kupfer und Zink. Diese Legirungen sind verschieden. heils sucht man dadurch eine Metallmasse herzustellen, welche ohlfeiler als das Kupfer ist, aber doch die Haupteigenschaf- n desselben besitzt, und in diesem Falle setzt man viel Zink , theils beabsichtigt man aber auch schönfarbige goldähn- he Gemische auf diese Weise zu erzeugen und dann ver- hrt man den Kupfergehalt.

Das Messing wird haufig im Handel mit der Bronze rwechselt. Die vergoldeten Bronzewaaren sind fast immer m Messing. Die Alten kannten diese Legirung unter dem amen Aurichalcum, und unterschieden drei Sorten, ls Bergkupfer; das korinthische Kupfer, ein Produkt der ch Eroberung dieser Stadt eingeschmolzenen Statuen; und tlich das gewohnliche Gelbkupfer, welches durch Schmel- s des Kupfers mit Galmey gewonnen worden.

In der neuern Zeit unterschied man viel mehr Legirun- n dieser Art, deren Namen aber zum Theil wieder außer ebrauch kamen: nämlich Messing; Gelbkupfer; Prinzme- ll; Pinchbeck; Manheimer Gold; Tomback; Chrysokal; emilor; Hartmetall (Potin).

Das Messing wird gewohnlich zu technischen Zwecken gewendet; das Hartmetall ist eine sehr grobkörnige Legi- ng, die nur für große Gegenstände angewendet werden nn, welche keine feine Ausarbeitung erfordern. Alle übri- n Legirungen werden dagegen nur zu Bjouterien verar- eitet.

Oft ist nur ein sehr geringer Unterschied in der Zusam- ensetzung dieser Legirungen und dann unterscheiden sie sich ehr durch die Behandlung des dazu verwendeten Kupfers.

Vorzüglich bemerkenswerth ist es, daß man für Legirungen dieser Art, welche zu Bjouteriearbeiten bestimmt sind, vorschrieb, das Kupfer vorher mit Pottasche zusammen zu schmelzen.

Berthiers Beobachtungen (2151) erklären jetzt diese früher so räthselhafte Thatsache, und zeigen, welchen Einfluß sie auf die Qualität der Legirungen hat.

Das Messing enthält zuweilen Eisentheile, welche es magnetisch machen; dieses Metall ist jedoch nicht eigentlich chemisch damit verbunden, sondern liegt nur in kleinen Körnern darin zerstreut. Es rühren dieselben theils vom eisenhaltigen Galmey her, theils kommt das Eisen zufällig durch altes Kupfer hinein, welches man oft zur Messingfabrikation anwendet. Durch dieses Metall erhält das Messing sehr nachtheilige Eigenschaften; es wird hart, verliert an Zähigkeit und Dehnbarkeit und wird endlich an der Luft roststeckig. Durch einige leicht zu praktizirende Kunstgriffe kann man das Messing eisenfrei darstellen.

Auch Spuren von Zinn sind gewöhnlich im Messing vorhanden; es rührt ebenfalls vom alten Kupfer her, was oft verzinnt ist. Dadurch wird das Messing härter und spröder; ein halb Prozent Zinn kann schon der Dehnbarkeit der Legirung nachtheilig seyn.

Auf dieselbe Weise kommt auch Blei in das Messing, denn das verzinnte alte Kupfer ist oft mit einer Legirung von Zinn und Blei verzinnt. Doch erklärt dieser Umstand

Die Dichtigkeit des Messings ist größer als die berechnete mittlere Dichtigkeit seiner Bestandtheile.

Folgende Versuche beweisen dieß:

	Kupfer.	Zink.	Wirkliche Dichtigkeit.	Berechnete Dichtigkeit.
No. 1	70	30	8,44	8,39
„ 2	80	20	8,94	8,56

Wird heißes Messing schnell gekühlt, so verliert es an Dichtigkeit. Die Probe No. 2 hatte nach dem schnellen Kühlen nur 8,92; ein anderes Stück hatte 8,344 und nach dem Ablöschen in Wasser nur 8,25. Durchs schnelle Abkühlen wird auch die Zähigkeit und die Härte des Messings vermindert, wie Dussaussoy zeigte.

Vergleicht man die Zusammensetzung der verschiedenen Messingsorten und ihre Dichtigkeit, so sieht man, daß Letztere mit dem Kupfergehalt zunimmt, und daß sie sogar zuweilen der des Kupfers gleichkommt. Das spez. Gew. des Messings variirt daher sehr und zwar zwischen 8,2 und 8,96.

2179. Messing zum Drehen. Man sucht zu diesem Behufe eine nicht allzu weiche Legirung darzustellen, damit sich dieselbe beim Arbeiten nicht an die Werkzeuge hänge. Reines Kupfer oder eine ganz reine Legirung eignet sich deshalb hierzu nicht. Enthält das Messing viel Zinn, so wird es zu hart und läßt sich schwer schneiden. Man zieht daher das bleihaltige Messing vor; es folgen hier die Mischungen einiger Sorten:

	Unbekannten Ursprungs.	Von Stollberg.	Messing in Platten: Von Stollberg.	Messing in Platten: Von Jemappes.
Kupfer . . .	61,6	65,8	64,8	64,5
Zink	35,3	31,8	32,8	33,7
Blei	2,9	2,2	2,0	1,4
Zinn . . .	0,2	0,2	0,4	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Messing zum Vergolden. Die Fabrikation der vergoldeten Bronze erfordert eine nicht allzu strengflüssige Legirung, welche sich leicht gießen, ciseliren und drehen läßt; die ferner aber auch so wenig als möglich Gold zum Vergolden erfordert. Soll das Vergolden möglichst wohlfeil geschehen, so kommt es vorzüglich auf die Feinheit des Korns

und die Dichtigkeit an. D'Arcet hält zu diesem Endzweck nachfolgende Legirungen für die besten

Dichtigkeit .	8,395	8,542
Kupfer . .	63,70	64,45
Zink . . .	33,55	32,44
Zinn . . .	2,50	0,25
Blei . . .	0,25	[illegible]
	100,0	100,00

Die nachfolgenden drei Legirungen empfiehlt D'Arcet zu demselben Zwecke, obgleich ihre Mischung sich von der der vorigen unterscheidet.

Kupfer	82	82	82,3
Zink	18	18	17,5
Zinn	3	1	0,2
Blei	1,5	3	—
	104,5	104	100,0

Messingdraht. Weder Zinn noch Blei darf zu diesem Messing genommen werden, weil die Dehnbarkeit desselben dadurch sehr vermindert wird. Nach Berthier enthält der Messingdraht von Jemappes Kupfer 64,2, Zink 33,1 und Blei nebst Zinn 0,8.

Messing zum Verarbeiten unter dem Hammer. Es muß zäh und dehnbar wie das vorige seyn. Man will es sogar noch dehnbarer haben, und dieß erreicht man durch einen größeren Kupferzusatz, so wie durch gänzliche Ausschließung des Zinn's und Blei's. Vielleicht verbessert

der Analyse einer Varietät ergab sich der Gehalt von Kupfer 90, Zink 7,9 und Blei 1,6.

Statuenmessing. Die Bronze *) der Gebrüder Keller nähert sich nach einer Analyse von D'Arcet dem eigentlichen Messing so sehr, daß man es ganz damit verwechseln kann. Drei Versailler Statuen, welche von diesen geschickten Künstlern gefertigt worden, waren folgendermassen zusammengesetzt:

Kupfer . . .	91,22	91,30	91,68
Zink	5,57	6,09	4,93
Zinn	1,78	1,00	2,32
Blei	1,43	1,61	1,07
	100,00	100,00	100,00

Hartmetall (Potin). So nennt man ein sehr unreines Messing. Das Gekrätze des Messings und das alte Bruchmessing wieder eingeschmolzen liefert eine Art Hartmetall. Jenes ist gewöhnlich mit Eisenstücken gemengt, die beim Schmelzen sich absondern. Die frisch geschmolzene Legirung ist reicher an Zinn und Blei, weil oft verzinntes Messing dazu genommen wird. Nach Berthiers Analyse enthielt das aus Bruchmessing geschmolzene Metall an Kupfer 71,9, Zink 24,9, Blei 2,0, Zinn 1,2.

Diese Legirung ist hart, spröde und gar nicht dehnbar.

Bronze.

2180. Das Erz oder die Bronze ist beinahe immer eine Legirung aus Kupfer und Zinn. Im gemeinen Leben aber verwechselt man damit oft Legirungen, welche eigentlich Messing heißen sollten.

Die Alten kannten schon die Bronze und verfertigten daraus nicht nur eine Menge Denkmäler, sondern vorzüglich auch Waffen und Werkzeuge für den täglichen Gebrauch. In neuerer Zeit wurde es durch das Eisen und den Stahl sehr vortheilhaft ersetzt; eine beschränkte Anwendung aber wird noch bis auf den heutigen Tag davon gemacht.

*) Diese sogenannte Bronze der neueren Zeit muß wohl unterschieden werden von der antiken eigentlichen Bronze, die im nachfolgenden Kapitel abgehandelt wird. A. u. E.

Die Hauptbronzearten sind jetzt noch: die Medaillenbronze, die Kanonenbronze (Stückgut), die Glockenspeise, die der Kongkongs (tamtams), der Uhrglocken, der Zymbeln und endlich das Spiegelmetall.

Die Bronze ist stets härter und leichtflüssiger als das Kupfer. Sie läßt sich etwas hämmern, wenn sie 85 bis 90 Proz. Kupfer enthält; durch schnelles Abkühlen wird sie dehnbarer. An der Luft oxydirt sie langsam und kann deshalb auf mannichfaltige Weise angewendet werden.

Die Dichtigkeit der Bronze ist größer als die mittlere Dichtigkeit der einzelnen Metalle, woraus sie zusammengesetzt ist. Die gegossene Bronze hat jedoch nicht das größte spezifische Gewicht, denn die Krystallisation und die Blasenräume vergrößern das Volumen. Briche stellte mehrere Versuche über diesen Gegenstand an; hier folgen die Resultate derselben:

Legirung aus 100 Kupfer und Zinn:	Durch Wägung gefundene Dichtigkeit.	Berechnete Dichtigkeit.	Unterschied.
4	8,79	8,74	0,05
6	8,78	8,71	0,07
8	8,76	8,68	0,08
10	8,76	8,66	0,10
12	8,80	8,63	0,17
14	8,81	8,61	0,20
16	8,87	8,60	0,27
33	8,83	8,41	0,42

2181. Wird die Bronze an offner Luft geschmolzen, so oxydirt sie sich und zwar so, daß das Zinn den Sauerstoff schneller anzieht als das Kupfer, denn die zurückbleibende Legirung wird stets reicher an Kupfer befunden. Dussaussoy stellte verschiedene Versuche hierüber an und nahm dazu das gewöhnliche Kanonenmetall, welches aus 100 Kupfer und 11 Zinn besteht. Die Platten wurden in Sand gegossen.

Anzahl der Schmelzungen.	Gewicht der Platten.	Abgang in Prozenten.	Dichtigkeit der Legirung.	Mischung. Kupfer.	Mischung. Zinn.
1	268 Unzen	1,2	8,565	100,2	10,7
2.	236	1,6	8,460	100,7	10,3
3	204	2,1	8,386	101,1	9,2
4	172	2,5	8,478	103,0	8,0
5	140	2,6	8,529	104,0	7,0
6	104	3,0	8,500	105,5	5,5

Abgesehen von dem Nachtheil, welcher aus der durch das Umschmelzen veränderten Mischung der Legirung entsteht, hat man noch einen zweiten Übelstand bemerkt, der beim vierten Schmelzen zuerst eintrat und nachher immer sich wiederholte, nämlich die Entstehung vieler Blasen und der Zwischeneinlagerung namhafter Mengen von Oxyd in der Metallmasse. Hierin gleicht also die Bronze dem reinen Kupfer. Nach Dussaussoy vermeidet man diesen Übelstand, wenn man die also veränderte Legirung unter einer Kohlendecke und mit Zugabe des nöthigen Zinns das bei früherem Schmelzen verbrannte wieder umschmelzt; man erhält dann sehr schöne blasenfreie Legirungen.

2182. Dussaussoy beobachtete ferner, daß wenn man die gewöhnliche Bronze in Sandformen gießt, zwei bis drei Minuten nach dem Guße die Metallmasse ins Kochen geräth, welches um so länger anhält, als die Legirungen vorher stärker erhitzt worden. Die dadurch herausgetriebene Bronze erstarrt in Form eines Pilzes und enthält dann verhältnißmäßig stets mehr Zinn als die Legirung selbst. Diese interessante Erscheinung steht mit den wichtigsten Eigenschaften der Bronze im Zusammenhange. Es findet nämlich eine Trennung der Legirung in eine leichtflüssigere und eine schon

früher erstarrende Statt. Wenn nun wegen der dichten Beschaffenheit der Form das Gas nicht durch die Seitenwände entweichen kann, so durchbricht es die noch flüssige Metallmasse und treibt einen Theil derselben heraus. Die ausgetretene Bronze bietet dann ein Mittel dar, die leichtflüssigere Legirung, welche später erstarrt, kennen zu lernen. Sie besteht gewöhnlich aus 8 At. Kupfer und 1 At. Zinn oder 19 des Letztern und 100 Kupfer. Zugleich besitzt dieselbe ganz verschiedene Eigenschaften.

Man hat sich aufs Bestimmteste von der Richtigkeit dieser Thatsache überzeugt und daraus erklärt sich denn auch, warum man niemals beim Guße großer Massen von Bronze eine durch und durch gleichartige Legirung bekommt. Es krystallisirt nämlich beim anfangenden Erstarren das minder schmelzbare Metallgemisch und die Masse zieht sich zusammen; bald darauf aber nöthigt der Druck der Metallsäule die noch flüssige Legirung in den leeren Raum zu treten, der sich an den Wänden der Form gebildet hat, oder es steigt dieselbe wieder in der Form in die Höhe. Daraus folgt eine Sonderung, so daß in einiger Entfernung von der untern Basis und im Zentrum der Metallmasse das meiste Kupfer sich befindet, während nach außen hin, sowohl unten als oben und an den Seiten sich das Maximum von Zinn vorfindet. Dussaussoy stellte in dieser Beziehung Versuche an viereckigen Bronzebarren von 13 Zoll Höhe an,

Operation eine solche Dehnbarkeit, daß sie unter dem Hammer bearbeitet werden kann; sie wird sehr biegsam und zuweilen zäher; die Härte und Dichtigkeit vermindert sich dabei. Die Farbe und das Korn der Legirung wird häufig auch dadurch verändert und selbst der Ton oder Klang derselben erleidet eine Änderung und wird tiefer.

Man benützt die so veränderte Legirung zur Fabrikation der Kongkongs, der Zymbeln, der Medaillen ꝛc. Ist die Legirung durch Ablöschen hämmerbar gemacht und dann bearbeitet worden, so giebt man ihr durch Ausglühen ihre vorige Härte wieder. Dussaussoy zeigte, daß eine Legirung von 8 At. Kupfer und 1 At. Zinn sich hierzu am besten eigne, denn so dick die Metallmasse immerhin seyn mag, so wird dadurch die Zähigkeit ungemein gesteigert; andere Legirungen werden zwar auch zäher, wenn man das Ablöschen mit dünnen Stücken vornimmt, nehmen aber dagegen an Zähigkeit ab, sobald die Stücke dicker als 4—5 Linien sind. Es folgen hier die Resultate einiger in dieser Beziehung angestellten Versuche:

Kupfer	95	90	85	80	75
Zinn	5	10	15	20	25
	100	100	100	100	100
Vor dem Ablöschen Dichtigkeit	7,92	8,08	8,46	8,67	8,51
Nach „ „ „	7,89	8,00	8,35	8,52	8,31
Vor dem Ablöschen Härte	100	100	100	100	100
Nach „ „ „	99	98	96	92	91
Probe von 3/4 Linien Dicke. vor dem Ablöschen, Zähigkeit	80	66	48	50	70
Probe von 3/4 Linien Dicke. nach „ „ „	100	100	100	100	100
Probe von 8 Linien Dicke. vor dem Ablöschen Zähigkeit	100	100	80	80	100
Probe von 8 Linien Dicke. nach „ „ „	75	78	100	100	35

Diese Resultate beziehen sich auf alle technisch angewendete Bronzesorten und lehren uns die wichtigsten Eigenschaften derselben kennen. Es scheint außer allem Zweifel zu seyn, daß die aus 8 At. Kupfer und 1 At. Zinn bestehende Legirung am zähesten wird und diese vortheilhafte Veränderung bei allen Dimensionen erleidet. Zu bemerken ist jedoch noch, daß die auf die Härte sich beziehenden Zahlen leider nur bei ein und derselben Legirung mit einander vergleich-

:nden Analysen hervorgeht, welche mit einem Vierpfünder ıgestellt worden, der durch Risse, die er durch die Kugeln ı Innern erhielt, unbrauchbar geworden.

	Vom Hintertheil.	Vom ersten Bruche außen.	Von der Mündung innen.
Kupfer . .	101,11	101,42	102,41
Zinn . .	9,66	9,58	8,59
Blei . . .	0,23	Spuren	—
	111,0	111,0	111,0

2185. Medaillenbronze. Die beträchtliche Härte :r nicht abgelöschten Bronze machen sie zur Verfertigung ›n Medaillen und kleiner Münze ganz geeignet; hierzu mmt noch die Feinheit ihres Korns und die ziemlich schwere ıydirbarkeit derselben. Ihre Härte ist so bedeutend, daß e zartesten Reliefs oder Stiche in Bronze beinahe zwei ahrtausende sich hielten, ohne ihre ursprüngliche Feinheit : verlieren. Auch in Beziehung auf die Oxydirbarkeit ırch feuchte Luft hat die Bronze große Vorzüge. Me- ıillen aus den frühesten historischen Zeiten findet man genwärtig in feuchter Erde, in welcher sie wahrscheinlich :hrere Jahrhunderte lang begraben lagen. Sie sind zwar :hr oder weniger verändert, allein doch noch so konservirt, ß Antiquare alle Einzelnheiten darauf erkennen können. ı diesen Vorzügen der Bronzemedaillen gesellt sich noch der ringe Werth des Stoffes, woraus sie bestehen. Der Haupt- :rth derselben liegt in der Form oder dem Gepräge, wes- lb man nicht leicht veranlaßt wird sie zu zerstören oder die ›rm zu ändern. Gold- Platin- und Silbermünzen und ledaillen dagegen haben ihren Hauptwerth in der Metall- asse und werden deshalb unaufhörlich wieder umgeformt, ährend man die Bronzemedaillen sorgfältig aufbewahrt. lan ist beim Wiederaufleben der Kunst von einem falschen esichtspunkt ausgegangen, wenn man glaubte das Kupfer nne zu Medaillen und Münzen von geringem Werthe die telle der Bronze vertreten. Die Erfahrung hat das Ge- ntheil bewiesen, denn durch den gewöhnlichen Gebrauch urde in zehen Jahren nicht nur das feine Gepräge abge- ıtzt, sondern, wenn eine Kupfermünze zufällig an einen uchten Ort zu liegen kam, so oxydirte sie sich allmählig.

Ungeachtet dieser Nachtheile wurde das Kupfer doch wegen seiner Hämmerbarkeit und der Leichtigkeit, womit es die Eindrücke des Münzstempels annimmt, der Bronze vorgezogen, als man unter Heinrich II. in Frankreich die Medaillen einführte. Die harte und wenig dehnbare Bronze bot freilich damals der Verfertigung der Medaillen große Schwierigkeiten dar. Jetzt aber sind diese durch die Entdeckung D'Arcets glücklich beseitigt. Puymaurin der Sohn führt dieselbe auf der Medaillenmünze zu Paris aus. Man formt anfangs die Stücke, löscht sie dann noch heiß im Wasser ab und macht sie dadurch hämmerbar; hierauf werden sie unter den Stanzen fein ausgeprägt, dann wieder erhitzt und brenzirt.

Alle Legirungen, welche auf 100 Kupfer 7—11 Zinn oder auch Zinn und Zink enthalten, eignen sich zu dieser Fabrikation. Nimmt man weniger von den weißen Metallen, so würden jene zu weich werden; ein größeres Quantum dagegen würde sie zu spröde machen.

Kanonenmetall. In Frankreich wird dieß stets aus 100 Kupfer und 11 Zinn verfertigt. Man hat viele Versuche gemacht, um der so schnellen Zerstörung des Geschützes zu begegnen, indem man die Legirung mannigfaltig abänderte, allein man erhielt keine günstigen Resultate.

Die in Frankreich eingeführte Legirung besitzt im Allge-

Ein Hauptfehler des Geschützes ist die Sonderung ver-
edenartig zusammengesetzter Legirungen während des Er-
tens. Es bilden sich sehr zinnhaltige Körner, welche im
ment des Schusses sogar schmelzen können.

Die Mischung der Bronze, ihre Temperatur im Augen-
k des Gießens, die zum Erkalten nöthige Zeit, haben
mtlich auf die Qualität des Geschützes Einfluß. Die
änderungen, welche oft während des Gusses selbst Statt
en, lassen sich äußerst schwer vermeiden. Oft findet man
schen zwei zu gleicher Zeit aus derselben Bronze gegosse-
Stücken einen solchen Unterschied, daß das eine kaum
ige Schüsse aushält, während das andere erst nach langem
brauche schlechter wird.

Abgesehen von diesen verschiedenen Umständen, hat
ferner noch aus der Erfahrung ergeben, daß ein und
selbe Legirung nicht für alle Kaliber sich eignet. Für
tpfünder und darunter scheinen 100 Thl. Kupfer und
Thl. Zinn am besten zu seyn. Für Zwölfpfünder und
ße Stücke muß man die gewöhnliche Legirung von 100
pfer und 11 Zinn anwenden.

Gay-Lussac wieß auch den Grund nach, warum
ade diese Legirungen am besten sich zu diesem Zwecke eig-
. Er fand dieß aus der sorgfältigen Betrachtung der
achen, welche gewöhnlich die Geschütze verderben. Diese
ren entweder von dem Mangel an Zähigkeit und Härte
r von der chemischen Einwirkung des im Pulver enthalte-
Schwefels her.

Stücke, welche nicht fest genug sind, halten nur wenig
üsse aus, und gewöhnlich sind sie, nachdem man 3—500
daraus gefeuert, unbrauchbar, indem sie Risse erhalten.
allgemeinen gilt, daß wenn die Legirung dieselbe ist,
Härte und Zähigkeit mit dem Volum des Stückes ab-
mt. Es halten sonach die Geschütze vom groben Kaliber
niger als die Kleinen aus.

Die Wirkungen, welche vom Schmelzen einzelner zinn-
her Stellen, oder von der Bildung von Schwefelkupfer
Zinn herrühren, zeigen sich übrigens ziemlich langsam.
an gewahrt sie erst nach vielen Schüssen und selten wird

wodurch ein Geschütz eher als nach 3—4000 Schüssen unbrauchbar. Es bilden sich dann kleine Löcher oder Höhlungen entweder durch das Ausschmelzen von etwas Zinn oder durch dessen Verbindung mit Schwefel.

2186. Kongkong und Zymbel. In den Kongkongs der Chinesen fand man 78 Kupfer und 22 Zinn. Das spez. Gew. ist = 8,815. Die Zymbeln untersuchte D'Arcet sehr genau und fand im Durchschnitt 80 Kupfer und 20 Zinn.

Man versuchte öfter nach dieser Analyse Konkongs zu verfertigen, allein die Legirung zersprang beim Schlagen. Erst als man entdeckte, daß die Bronze durch schnelles Abkühlen dehnbar werde, fand man auch das Geheimniß dieser Schallinstrumente zu machen. D'Arcet wandte diese Entdeckung vorzugsweise zur Fabrikation der Zymbeln an, und gab auch eine Anweisung zur Verfertigung der Kongkongs.

Man formt zuerst den darzustellenden Gegenstand und glüht dann das Stück roth; hierauf schließt man es in zwei Eisenscheiben ein und taucht es in kaltes Wasser. Die eingespannte Legirung kann nun ihre Form beim Abkühlen nicht verändern und wird nun so dehnbar, daß sie mit dem Hammer getrieben werden kann, wie dieß bei den Konkongs geschieht.

Am merkwürdigsten ist unstreitig, daß diese Gegenstände durch das schnelle Abkühlen an Dehnbarkeit zunehmen. Da

Messer und Gabeln beschädigt worden, sich wiederum von selbst verzinnen. Zu diesem Behufe dürfte man nur einige Prozente Zink unter die Legirung thun. Dieses Metall erleichterte die Verzinnung sehr, indem es die im Wasser befindlichen Zinnsalze zersetzte.

Ist die Legirung der Konkongs nicht abgelöscht, so ist sie graulich weiß, fein körnig, dicht, spröde und viel leichter schmelzbar als das Kanonenmetall.

2187. Glockenspeise. Diese Legirung ist nicht immer gleich, allein man sollte wo möglich immer hierzu ein Metallgemisch anwenden, welches von dem für die Kongkongs und Zymbeln vorgeschriebenen Verhältniß so wenig als möglich abweicht. Da die Glocken jedoch fast immer aus alten Metallen gegossen werden, so findet man auch stets andere Metalle darin. Thomson fand eine englische Glocke zusammengesetzt aus Kupfer 80,0, Zinn 10,1, Zink 5,6 und Blei 4,3.

Man darf im Allgemeinen annehmen, daß die Glocken fast durchgängig 20 — 22 Proz. weiße Metalle enthalten, allein gewöhnlich darf man Zink und Blei darin vermuthen, weil diese Metalle wohlfeiler als Zinn sind. Auch Wismuth und Antimon finden sich in geringer Menge darin.

Die Glockenspeise muß feinkörnig und dicht auf dem Bruche seyn, muß leicht schmelzen und einen guten Klang haben. Eine reine Legirung von Kupfer und Zinn besitzt diese Eigenschaften in hohem Grade; durch die beiden andern Metalle, vorzüglich aber durch Blei verliert sie diese Vorzüge zum Theil wieder.

Während der französischen Revolution war man genöthigt das Kupfer aus der Glockenspeise zu scheiden. Man erfand hierzu höchst einfache Methoden, welche später erwähnt werden sollen. Hierbei fand man, daß die weißen Metalle wenigstens 15 Proz. und höchstens 25 Proz. betrugen.

Die Stockuhrglocken und die Klingeln sind gewöhnlich wie die Glocken zusammengesetzt; zuweilen wird auch Zink dazu genommen.

Eine ähnliche Legirung wird in England angewendet, um Klingen zu verfertigen, mittelst welchen man von den zum Cattundruck bestimmten Walzen die überflüssige Farbe abstreicht. Sie gleicht dem Messing, ist aber härter und minder biegsam. Nach Berthier enthält sie Kupfer 86,0, Zink 10,5, Zinn 3,0.

2188. Spiegelmetall zu Telescopen. Es besteht aus 33 Zinn und 66 Kupfer, ist stahlfarb, sehr hart, spröde und läßt sich gut poliren. Man kann hierzu auch andere Legirungen anwenden.

2189. Die Analyse der Bronze und des Messings läßt sich auf zwei Hauptmethoden reduziren.

Die erste und sicherste wird von Berthier gewöhnlich angewendet. Man nimmt Messing oder Bronze, die in Feilspäne verwandelt werden, und behandelt sie mit Salpetersäure. Das Kupfer, Zink und Blei werden dadurch aufgelöst, während das Zinn in unlösliche Zinnsäure verwandelt wird. Man bringt diese auf ein Filter und gießt Schwefelsäure in die durchgelaufene Flüssigkeit, um das Blei als schwefelsaures Salz zu fällen. In die noch saure rückständige Auflösung leitet man, nachdem man das schwefelsaure Blei daraus abgeschieden hat, einen Strom Schwefelwasserstoff, der das Kupfer als Schwefelmetall fället. Man kocht hierauf nachdem dieses abfiltrirt worden, die Flüssigkeit, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und fällt das

ls Oxyd bestimmen zu können. In die eisen- und zinkhaltige Flüssigkeit giebt man etwas Salpetersäure und kocht ieselbe, um das Eisen höher zu oxydiren. Das Eisenoxyd oird dann vom Zink durch kohlensaure-Alkalien oder durch ssigsäure gerade so wie vom Mangan geschieden.

Verzinnung des Kupfers. (Etamage du cuivre.)

2190. Die Verzinnung des Kupfers hat zum Zweck, ieses Metall mit einer dünnen Decke von Zinn oder einer egirung von Zinn und Blei oder von Zinn und Eisen zu berziehen.

Proust verzinnte fünf Kupferplatten von einem Quaratfuß und hat genau bestimmt, wie viel solche an Gewicht urch das Abschaben der Oxydkruste verloren hatten:

Die erste	verlor	288	Gran
Die zweite	„	350	„
Die dritte	„	355	„
Die vierte	„	360	„
Die fünfte	„	393	„

Es wurden hier die Platten nach dem erlittenen Gewichtsverlust geordnet; es zeigt sich daraus, daß es von der Sorgfalt des Arbeiters abhängt, den Gewichtsverlust so gering als möglich zu machen.

Häufig begnügt man sich damit das Kupfer mit salzsaurem Ammoniak zu reinigen. Zu dem Ende bestreut man das Metall mit Salmiakpulver, erwärmt es und reibt dieses mit einem Pausch von Werg tüchtig darauf herum. Sobald es blank geworden, gießt man Zinn in hinreichender Menge auf das Kupferstück und hält es während dieser Operation beständig über das Feuer. Ist das Zinn recht flüssig geworden, so reibt man mit einem Wergbüschel, um es über die ganze Oberfläche auszubreiten; das übrige Zinn wird abgewischt, damit keine erhabene höckerige Stelle bleibe und die Oberfläche glatt werde. Um die Oxydation des Zinns zu vermeiden, wirft man auf das Zinn etwas Harz (Kolophonium), welches schmilzt und die ganze Zinnoberfläche bedeckt.

Nach Proust brauchte man zum Verzinnen einer Kupferpfanne von einem Quadratfuß Oberfläche und der erwähnten fünf Kupferplatten am reinen Zinn folgende Mengen:

Pfanne	140	Gran
erste Platte	144	„
zweite „	178	„
dritte „	200	„
vierte „	208	„
fünfte „	230	„
Das Mittel daraus	185	„

Das Minimum hiervon ist 1 Gran auf den Quadratzoll und das Maximum 1 ⅔ Gran. Es scheint als sey die mit dem Kupfer sich verbindende Zinnmenge sehr verschieden, allein diese Verschiedenheit rührt offenbar von der mehr oder minder vollkommenen Flüssigkeit des geschmolzenen Zinnes her. Das überschüssige Metall adhärirt dann an der eigentlichen Verzinnung und je mehr dieß beträgt, desto minder geschickt ist der Arbeiter. Je mehr er mit dem Wergbäuschel auf das Kupfer drückt, desto mehr Zinn wird wieder abgewischt werden. Es muß dabei noch bemerkt werden, daß dasjenige Zinn, welches auf diese Weise abgenommen werden kann, nicht fest genug am Kupfer adhärirt, um auch in starker Hitze daran hängen bleiben zu können, denn sobald das Kupfer stark erhitzt wird, so fließt dieses ab, während

feln oder durch Scheuren mit Sand. Beobachtet man die an einem solchen Gefäße vorgehenden Veränderungen, so findet man, daß beim Erhitzen fetter Körper das überschüssige Zinn schmilzt, hinabrinnt und am Boden des Gefäßes sich in kleinen Körnern ansammelt. Die eigentliche Verzinnung bleibt keinen Monat lang unbeschädigt, wenn man das Geschirr täglich gebraucht; denn das meiste Zinn wird durch Scheuern weggenommen. Man hat geglaubt, das durch saure Speisen aufgelöste Zinn sey gefährlich, allein dieß ist in der That nicht der Fall.

2191. Verzinnung durch eine Legirung von Blei und Zinn. Gewöhnlich wendet man zum Verzinnen Zinn an, welches ein Viertel bis ein Drittel Blei enthält; vergleicht man die reine Verzinnung mit dieser, so unterscheidet ein geübtes Auge sogleich beide von einander; die bleihaltige ist bläulich und gleicht dem reinen Quecksilber. Die Arbeit geschieht gerade wie mit reinem Zinn; da aber die Legirung schon bei 170° C fließt, so haftet weniger davon am Kupfer als von reinem Zinn, welches minder leicht flüssig ist. Jeder Quadratzoll nimmt nur einen Gran davon an.

Die Nachtheile, welche eine solche Verzinnung in Beziehung auf die Gesundheit äußern kann, haben viele Untersuchungen veranlaßt, welche durch Proust, der zuletzt die sorgfältigsten Versuche hierüber anstellte, geschlossen wurden.

Nehmen wir an, daß die Verzinnung aus 2 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei besteht und eine Pfanne von einem Quadratfuß innerer Oberfläche ungefähr 45 Tage dauert, bevor sie wieder neu verzinnt werden muß, so verliert dieß Gefäß im schlimmsten Fall 72 Gran Legirung. Man hätte nun 24 Gran Blei auf 45 Tage zu vertheilen, was ungefähr $\frac{1}{2}$ Gran auf den Tag ausmachen würde. Nun aber ergiebt sich daraus, daß, da eine Pfanne von diesem Gehalte Speise für 5 Personen faßt, jede derselben täglich nur $\frac{1}{80}$ Gran metallisches Blei nehmen würde. Diese ohnehin schon sehr geringe Quantität verschwindet fast ganz, wenn man bedenkt: 1.) daß man nie so lange mit dem frischen Verzinnen wartet, bis die Zinnschicht gänzlich verschwunden ist; 2.) daß der größte

Theil der Legirung eigentlich durch Scheuren weggenommen wird; 3.) daß man um etwas von der Legirung abzukratzen eiserne oder metallne Löffel anwenden muß, während man doch gewöhnlich nur hölzerne zum Gebrauche in Küchen hat; 4.) daß endlich die in den Speisen enthaltenen Säuren immer nur das Zinn auflösen und das Blei ungelöst zurücklassen.

Die letztere Thatsache, welche aus dem elektrochemischen Verhalten der Metalle zu einander vorausbestimmt werden konnte, wurde von Proust für diesen besondern Fall auf die befriedigendste Weise bestätigt. Er ließ sieben Pfannen mit verschiedenen Legirungen wie folgt und eine mit reinem Blei und eine mit reinem Zinn verzinnen.

1te	reines Zinn			
2te	Zinn	95	Blei	5
3te	„	10	„	90
4te	„	15	„	85
5te	„	20	„	80
6te	„	25	„	75
7te	„	30	„	70
8te	„	50	„	55
9te	„	„	reines Blei	

Nachdem er mit der neunten Pfanne nicht weitere Versuche anstellte, weil sie wegen ihrer matten blauen Farbe

Diese Resultate erklären sich sehr einfach aus dem Verhalten einer Bleiauflösung gegen metallisches Zinn, denn dieses bemächtigt sich des Sauerstoffs des erstern und wird dann selbst aufgelöst, während das Blei metallisch aus der Auflösung gefällt wird. Es ist also klar, daß wenn irgend eine Saure mit Blei und Zinn zugleich zusammengebracht wird, nur das letztere sich auflost, wahrend das erstere stets unangegriffen bleibt, so lange noch eine Spur von Zinn vorhanden ist. Proust beobachtete bei diesen Versuchen zugleich eine Erscheinung, welche später ein praktisches Interesse erhielt. Das erste mit reinem Zinn verzinnte Gefäß bot ihm nach der Behandlung mit Essig schone krystallinische Zeichnungen auf der Oberfläche dar; später wurden diese Metallmor (moiré métallique) genannt. Dieser leicht anzustellende Versuch giebt auch ein Mittel an die Hand schnell zu bestimmen, ob ein Gefäß mit reinem Zinn oder mit einer bleihaltigen Zinnlegirung verzinnt ist. Proust fand nämlich, daß ein 5 Proz. Blei enthaltendes Zinn diese Erscheinung schon nicht mehr darbietet.

Wir folgten bei der speziellen Darstellung dieses Gegenstandes der Abhandlung von Proust ganz genau wegen der interessanten Thatsachen, welche diese schatzbare Arbeit in praktischer Hinsicht darbietet. Alle Bedenklichkeiten scheinen beseitigt zu werden, wenn man nur reines Zinn zum Verzinnen anwendete; allein es treten Umstände ein, unter welchen man sich nicht allein darauf beschränken kann. Reines Zinn läßt sich nur zum Verzinnen großer Gefäße anwenden, in welchen der Arbeiter ganz frei sich bewegen und arbeiten kann; dagegen in allen Fällen, wo es sich darum handelt, enge, lange und mit Rinnen und Winkeln versehene Gefäße zu verzinnen, muß man die leicht flüssigere Legirung von Zinn und Blei nehmen, da diese weit leichter in alle Theile des Gefäßes dringt und dieselben überzieht, wodurch die Arbeit sehr erleichtert wird. Übrigens muß man hierbei,

---

aus solcher bleihaltiger Speisen gewiß auch nachtheilig wirken muß. Man wird also am besten thun, verzinnte Kupfergefäße zum Kochen gar nicht anzuwenden. In Deutschland sind diese auch längst, wie dieses, durch emaillirtes Eisengeschirr verdrängt worden. A. u. E.

so wie überhaupt bei jeder Verzinnung dafür sorgen, daß der Boden der häufig gebrauchten Gefäße dicker als die übrigen Theile verzinnt werde. Proust empfiehlt 3 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei als die passendste Legirung für die stärkere Verzinnung.

2192. Verzinnung mittelst einer Legirung von Zinn und Eisen. Biberel lehrte zuerst eine Verzinnung kennen, die allgemein angewendet zu werden verdient. Er benützt hierzu die bereits erwähnte Legirung von 6 Thl. Zinn und 1 Thl. Eisen. Zwar bietet deren Anwendung einige Schwierigkeiten dar, allein diese lassen sich leicht beseitigen, wenn man den Eisengehalt etwas vermindert. Man muß das Kupfer fast rothglühend machen und dann die eisenhaltige Zinnstange fest an dasselbe andrücken und damit langsam darauf herum fahren, weil diese Legirung, was gerade ihren Vorzug ausmacht, schwerer schmelzbar ist. Ist das Kupferstück mit Zinn überzogen, so läßt man es erkalten und überfährt die Oberfläche desselben ganz leicht mit einem Schabeisen. Hierauf verzinnt man es wie gewöhnlich mit einer dünnen Schicht reinen Zinns.

Diese Verzinnung ist viel dauerhafter als die gewöhnliche, theils weil sie nicht so leicht schmilzt, theils aber auch weil sie einen ungefähr siebenmal dickeren Überzug als jene bildet; man ist deshalb nicht genöthigt sie so oft zu erneuern.

Diese Verzinnung haftet übrigens so fest an, daß man

man zuerst eine Schicht Stecknadeln, darauf eine Schicht gekörntes Zinn legt und zuletzt Weinstein darüber schüttet und so fortfährt, bis der Kessel voll ist. Hierauf füllt man denselben langsam mit Wasser und kocht dieses eine Stunde lang. Die Stecknadeln sind nun verzinnt.

Hierbei löst der Weinstein das Zinn unter Wasserstoffentbindung auf; es bildet sich ein Doppelsalz von weinsteinsaurem Zinn und Kali. Das Zink im Messing zersetzt das Zinnsalz und schlägt das Zinn in Form eines dünnen zusammenhängenden Überzugs an den Stecknadeln nieder, während das Zink sich auflöst.

Packfong, chinesisches Weißkupfer oder Argentan.

2194. Dieses merkwürdige Metallgemisch wurde schon längst von den Chinesen angewendet und erst in der neuesten Zeit wird es auch in Europa fabrizirt. Es ist fast silberweiß, nimmt eine schöne Politur an und hat einen guten Klang. Es ist sowohl kalt als rothglühend hämmerbar, zerkrümmelt sich aber in der Weißglut. Unter der Walze erfordert es eine vorsichtige Behandlung; man muß es jedesmal zuvor rothglühen und wieder ganz erkalten lassen, bevor man es darunter bringt. Zeigen sich Risse, so können diese unter dem Hammer wieder vertilgt werden.

Die Silberarbeiter wenden den Bimsstein auf das Packfong wie beim Silber an. Man macht es blank, indem man es in ein Gemenge von 100 Thl. Wasser und 14 Thl. Schwefelsäure taucht.

Wir lassen hier die Mischung einiger Packfongsorten folgen:

	Für Löffel und Gabeln.	Zu Garnirungen auf Messer u. Lichtputzen.	Für zu walzende Gegenst.	Für zu löthende Gegenst	Weißer aber spröder und härter.	Chinesisches Packfong.
Kupfer . .	50	55	60	57	53	40,4
Nickel . .	25	22	20	20	22	31,6
Zink . .	25	23	20	20	23	25,4
Blei . . .	—	—	—	3	—	—
Eisen . .	—	—	—	—	2	2,6
	100	100	100	100	100	100,0

Die Darstellung des Packfongs ist sehr einfach. Man wendet das reine schwammige Nickelmetall an, wie es in Deutschland gewonnen wird. Ist das Nickel in nußgroße Stücke zerkleinert, so mengt man es mit klein zertheiltem Kupfer und Zink und giebt das Gemenge in den Schmelztiegel, indem man außerdem sowohl unten als ganz oben auf die Masse Kupfer legt. Man bedeckt den Tiegel mit Kohlen und setzt ihn in einen Windofen. Während des Schmelzens muß man öfters umrühren, damit das Nickel mit den übrigen beiden Metallen sich gehörig mischt. Man läßt das Gemisch ziemlich lang im flüssigen Zustand, wodurch aber freilich etwas Zink sich verflüchtigen würde. Schmelzt man Abfälle und Feilspäne von Packfong zusammen, so giebt man 3—4 Proz. Zink zu, um das verflüchtigte wieder zu ersetzen. *)

*) Das Argentan oder Neusilber wird in neuster Zeit vorzüglich in Deutschland häufig fabricirt und angewendet, weil man in Deutschland viel Nickel als Nebenprodukt auf den Kobalthütten gewinnt. Dr. Geitner in Schneeberg (Erzgebirge) war der Erste, der eine Fabrik für die Darstellung reinen Nickels und der verschiedenen Gegenstände, als Löffel, Sporn, Steigbügel, Leuchter, Beschläge aller Art ꝛc. aus Neusilber gründete. Diese Legirung hat Vorzüge vor dem silberplattirten Kupfer, sie bleibt weiß, während letzterer durch die Abnutzung roth werden; auch behalten Waaren aus Argentan einen höhern Werth, weil sie von den Fabrikanten wieder angekauft werden. Eine Legirung von 53,4 Kupfer, 29,1 Zink und 17,5 Nickel kommt nach Frick in Farbe und Klang dem 12löthigen Silber am Nächsten; [illegible]

Antimon und Kupfer.

2195. Man erhält aus 25 Antimon und 75 Kupfer ne spröde, blättrige, krystallinische, ins Violette spielende girung, welche eine schöne Politur annimmt. Diese Legi- ng verliert ihre violette Farbe, wenn sie beide Metalle zu eichen Theilen enthält; sie wird immer weißer je mehr der ntimongehalt wächst.

Analyse kupferhaltiger Körper.

2196. Man bestimmt das Kupfer quantitativ als ge- ühtes Oxyd, welches schnell gewogen werden muß, weil aus der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht. Aus sei- n Auflösungen wird es durch die fixen ätzenden oder koh- lsauren Alkalien gefällt, und hierauf, nachdem es ausge- ßt und getrocknet worden, rothgeglüht. Auch kann das ıpfer metallisch durch Zink, Eisen und selbst durch Blei fällt werden. Am besten geschieht diese Fällung aus einer wefelsauren oder salzsauren Auflösung, in welcher stets das Säureüberschuß vorhanden seyn muß. In der Hitze ıt die Fällung schnell, in der Kälte langsam vor sich. Das fällte Kupfer ist sehr fein zertheilt und deshalb leicht oxy- bar; man muß es daher schnell abwaschen und trocknen. ı besten ist es jedoch, wenn man das gefällte metallische Ku- r durch Glühen mit Quecksilberoxyd in Oxyd verwandelt) als solches dann abwägt.

Das Zink fället das Kupfer aus allen Auflösungen; n wendet dazu geschmiedete Zinkstangen an. Das Blei

---

ner Körner erscheint, die, wenn man dasselbe Verfahren mit ihnen wiederholt, weißer werden. Diese Legirung oxydirt sich aber so leicht, daß schon nach 24 Stunden eine braune Oxydhaut die Oberfläche bedeckt. — Von Zernecke und Comp. in Berlin wurde eine Zeit lang Weißkupfer in den Handel gebracht, das nach Erdmann aus 57,1 Kupfer, 19,7 Mangan und 23,2 Zink besteht. Die Waaren daraus hatten eine schöne weiße Farbe und oxydirten sich mit Essig behandelt, nicht stärker als 12löthiges Silber. Der Zinkzusatz verhindert also die leichte Oxydation des Kupfermangans.

Das Arsenikkupfer oder das weiße Tomback wird nach Gehlen erhalten, wenn Kupferpfeile mit gleichviel Arsenik erhitzt wird. Die Mischung besteht aus 2 At. Kupfer und 1 At. Arsenik, ist weiß, spröde und feinkornig.

A. u. E.

dagegen kann nicht angewendet werden, wenn das Kupfer in Schwefelsäure und Salzsäure aufgelöst ist, weil es mit diesen Säuren unauflösliche Verbindungen bildet. Das Zink ist daher in allen Fällen zu diesem Zwecke am besten.

Soll das Kupfer von andern Metallen geschieden werden, so wendet man im Allgemeinen dieselben Mittel an, welche für Kobalt und Nickel bereits angegeben worden. Außerdem bedient man sich auch des Schwefelwasserstoffs, welcher das Kupfer aus seinen Auflösungen fällt, ohne daß es auf die Metalle der dritten und selbst auf mehrere der vierten Abtheilung einwirkt. Es bildet sich dann Einfach-Schwefelkupfer, welches man durch Glühen in Kupferoxyd verwandelt. Gegen Ende der Glühoperation fügt man etwas Quecksilberoxyd hinzu und steigert die Hitze bis zur Rothglut, um den Schwefel und das Kupfer vollkommen zu verbrennen.

Öfters kommt das Kupfer mit Chrom vor; man scheidet es dann wie das Eisen, indem man die Substanz mit Kali oder Salpeter schmelzt. Das Chrom bildet chromsaures Kali, welches sich in Wasser auflöst, während das Kupferoxyd zurückbleibt.

Kupfer und Mangan lassen sich einfach dadurch scheiden, daß man das Kupfer durch Zink oder Schwefelwasserstoff fället; und das Mangan, sodann durch ein kohlensaures oder durch ein schwefelwasserstoffsaures Alkali niederschlägt.

Das Kupfer läßt sich vom Eisen durch Schwefelwasser-

r Zink fällen, da diese Metalle weder auf Nickel noch auf balt einwirken. Die kohlensauren Alkalien fällen das pfer vor dem Kobalt. Endlich kann man die gefällten yde auch mit Sauerkleesäure behandeln, welche nur das pfer auflöst.

Bisweilen probirt man die kupferhaltigen Körper auch f trocknem Wege. Hat man es mit Oxyden oder kohlen- ren Salzen zu thun, so genügt es schon, diese im kohlen- ütterten Tiegel mit Hinzufügung von 2—3 Thl. schwar- Flusses zu schmelzen. Enthalten die zu probirenden Kör- Eisen, so muß man ein sehr starkes Feuer geben; es rden dann beide Metalle reduzirt, aber sie bleiben geson- t von einander im Tiegel.

Das unreine Kupfer kann durch Kupellation probirt rden, dieses Verfahren hat aber soviel Ähnlichkeit mit dem armachen des Kupfers im Großen, daß erst bei der Me- urgie dieses Metalls desselben erwähnt werden soll. *)

---

*) Schwieriger ist es, den Kupfergehalt eines Erzes auszumitteln, in welchem das Kupfer mit Schwefel und andern Metallen verbunden ist. Der größte Theil des Kupfers wird aber aus dergleichen Erzen gewonnen, weßhalb wir glauben über das Probiren der Erze schon Einiges mittheilen zu müssen.

Direkt kann ohne bedeutenden Verlust aus denselben das Kupfer nicht dargestellt werden; man muß suchen sämmtliche Metalle zu konzentriren, (Schwarzkupfer zu erzeugen) und dieses alsdann zu raffiniren oder Saarkupfer daraus darzustellen.

Reiche schwefelhaltige Kupfererze werden zuerst geröstet, dieses geschieht am bequemsten unter der Muffel bei steigender Hitze auf Scherben, und zwar so lange als durch den Geruch noch Verflüchtigung zu bemerken ist. Die abgeröstete Masse wird mit gleichen Theilen Boraxglas und 3 Thl. weißen Fluß (aus gleichen Theilen Salpeter und Weinstein) gemengt, in Thontiegel gebracht, mit einer Schicht von abgekristerten Kochsalz und Kohlenpulver bedeckt, in einen andern Thontiegel gestellt und im Schmelzofen einer starken Hitze 1 Stde. lang ausgesetzt. Ist die Probe gut ausgefallen, so findet sich ein vollkommener, von der Schlacke leicht sich ablösender König, das Schwarzkupferkorn und gut geflossene Schlacke auf dem Boden des Tiegels. Das Korn wird gewogen, das Gewicht angemerkt und dann dem Saarmachen unterworfen. Ist die Probe verunglückt, so erkennt man dieß daraus, daß die Schlacke ungleich, matt im Bruche, steinartig (eine steinreiche Schlacke ist jederzeit ein Beweis, daß das Erz nicht gut geröstet war), das Kupferkorn aber sehr dehnbar und in seinem Verhalten dem Saarkupfer ähnlich ist. Bei ärmeren Erzen kann ebenso verfahren werden wie oben, doch sucht man bei diesen gern die Rostarbeit zu umgehen. Das fein gerieb-

[illegible] mit dem unterschlächtigen Gewichte versehenen Gebläse, 8 Fuß [illegible] und 3 Fuß Vorrathsraum (bei mit Gebirgsarten sehr verunreinigten Erzen muß man [illegible] auch Flußspath und Kalk angewendet) gemischt, [illegible] mit abgekuttertem Kochsalz bedeckt und verfahren [illegible]. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen und [illegible] von der Schlacke gesondert. Die Quantität der [illegible] richtet sich nach der Reinheit der Erze, je weniger sie Gangart [illegible], um so weniger Fluß ist dazu nöthig.

Der Schwarzkupferkönig kann auf mancherlei Weise gemacht werden. Wir heben die am mehrsten vervollkommnete Methode, wie sie in Schlesien angewendet wird und von Karsten beschrieben worden ist, hier mit auf, nehmen wegen der übrigen auf Hollunders Probierkunst und Karstens Metallurgie Bd. II.

Das Schwarzkupferkorn wird zu dünnen Blechen ausgetrieben, in [illegible] Tiegel gebracht und sobald es in Fluß gekommen, mit weißem Fluß bedeckt. Nun setzt man wohl etwas abgekuttertes Kochsalz als Deckel zu, es entsteht hierbei ein starkes Aufbrausen. Sobald die Masse ruhig steht, gießt man sie in einen metallenen Guß, der mit etwas Fett ausgerieben ist. Ist sie so weit erkaltet, daß sie sich mit einer Zange aus dem Guß heben läßt, wird sie im Wasser abgelöscht, um das Kupferkorn von der Schlacke abzusondern. Man erkennt die Reinheit des Kupferkorns daran, daß es sich rund bedeutende Kantenrisse austreiben läßt und daß es auf der Bruchfläche eine reine kupferrothe Farbe und ein feinkörniges Gefüge zeigt. Sind diese Kennzeichen nicht vorhanden, so muß der Reinigungsproceß wiederholt werden, welches zuweilen wohl zum 3ten oder 4tenmal geschieht.

Die Schlacken werden fein gerieben, auf Schwarz- und Gaarkupfer nochmals probirt und das reine Kupferkorn zu den von der Erzprobe erhaltenen beigefügt, um den Gehalt des Erzes zu erfahren.

Das Ausseigen des Kupferkorns mit Blei und Borax ist allgemein gebräuchlicher, aber bei Weitem nicht so zuverläßig wie die englische Methode.

häufig angewendeten Kupferfarben werden theils daraus fabrizirt, theils bilden diese Salze deren Hauptbestandtheile. Die Kupfersalze werden auch in der Medizin angewendet. Da sie als Gifte wirken, so ist den damit umgehenden Arbeitern große Vorsicht zu empfehlen.

Das reinste Kupfer kommt aus dem Ural von den Bergwerken des Grafen Demidoff und aus der Gegend von Besançon in Frankreich.

Noch sind hier die Kupferwalzen für Kattundrucker zu erwähnen. Sie werden von vorzüglicher Güte in Paris bei Thibault ainé und in Birmingham bei Cooke (Kupferschmelzer) gefertigt. Thibault ainé, der in seiner Fabrik außer reinen Kupferwalzen auch Walzen aus Kupferlegirungen verfertigt, härtet oder verdichtet dieselben auf ihrer Oberfläche durch eine besondere Maschiene. Sie ist eingerichtet wie die Beating-Engine der Engländer zur Appretur der Leinwand um Moiré zu erzeugen, nämlich nach Art eines vielstemplichen Pochwerks. Die Stempel schlagen hart neben einander auf die Walzen. Damit die ganze Peripherie gleichmäßig gehämmert wird, ist die Vorrichtung der Art, daß der Walze die Längen- und nach und nach die Rundbewegung ertheilt wird. Die dichtgeschlagenen Walzen werden dann abgedreht, polirt ꝛc. Cooke applizirt sogleich beim Gießen auf das flüssige Metall einen ansehnlichen Druck, mittelst einfacher mechanischer Vorrichtungen, wodurch die Walzen ebenfalls vollkommen dicht werden und beim Abdrehen keine Löcher zeigen.

Zu §. 2179. Neben den dort aufgeführten Legirungen werden noch folgende benützt:

1.) Mannheimer Gold oder Similor aus 7 Kupfer, 3 Messing und 0.75 Zinn.
2.) Pinchback 3—4 K., 2 M., unter einer Kohlendecke zusammengeschmolzen.
3.) Prinzmetall . . . 6 Kupfer, 2 Zink.
4.) bestes hartes weißes Knopfmetall 32 Bristol Messing, 4 Zink, 2 Blockzinn.
5.) gemeines Knopfmetall . . . 32 ordinäres Messing, 3 Zink, 1 Blockzinn.
6.) Bath-Metall . . . . . 32 „ „ 9 „
7.) Ein weißes Knopfmetall . 16 „ „ 64 Antimon, 20 Zinn.
8.) Hartloth . . . . . 2 Kupfer, 1 Zinn.

Die Legirungen 4, 5, 6 und 7 werden außer zu Knöpfen auch zu Leuchtern, Theekannen ꝛc. am häufigsten verarbeitet.

Das unächte Blattgold ist eine Legirung aus Kupfer und Zink.
„ „ Blattsilber „ „ „ Zinn und Zink.

Das geschmolzene Metall wird in eiserne Formen in Stangen gegossen, diese Stangen durch mehrmaliges Walzen in lange Blechstreifen von der Dicke eines Kartenblatts verwandelt, dann geglüht, hierauf mehrere derselben auf einander gelegt und auf einem eisernen Ambos mit kleinen Hämmern weiter bis zur Dicke eines schwachen Schreibpapiers gestreckt (gezäunt).

Die so erhaltenen Bänder werden, durch Abschleifen mit Glasstaub von ihrer Oxyddecke befreit, in Stücke von der Größe eines Quadratzolls zerschnitten, und von dem sogenannten Zurichter zwischen Pergamentblättern zur Größe von ungefähr 4 Quadratzoll geschlagen.

Jedes solche Blatt wird nun wieder durch Kreuzschnitt in 4 Viertel zerlegt, und jedes einzelne zwischen zwei sogenannte Goldschlagerhäutchen gebracht, und so in ganzen Paqueten (Formen genannt) bis zur verlangten

Dünne, ebenso wie es von den Feingoldschlägern geschieht, vorerst ausgeschlagen, dann aus den Formen in die kleinen Papierbüchlein [illegible] durch Abkehren von dem an den Rändern Hervorragenden befreit und [illegible] den Handel gebracht.

Dieses abgekehrte Metall, so wie alle mißlungenen Blätter werden [illegible] den Bronzefarbenfabriken auf Marmorplatten vermittelst Gummiwasser [illegible] fernem Schaum zerrieben und dieser dann in eisernen Pfannen durch Erhitzen zum Anlaufen oder zur oberflächlichen Oxydation gebracht; dadurch [illegible] durch die verschiedenartigen Verhältnisse der Legirungen selbst und durch [illegible] verschiedenen Hitzgrade werden alle Nüancen der sogenannten Bronzefarben erzeugt. Dieser Industriezweig wird unseres Wissens in Deutschland [illegible] ausschließlich in Fürth bei Nürnberg schwunghaft betrieben und von [illegible] Produkt nach ganz Europa versendet.

Zu §. 2173. Arsenichtsaures Kupferoxyd. Man erhält, wenn kohlensaures Kupferoxyd mit arsenichter Säure digerirt wird, [illegible] durch Niederschlagen einer Kupfervitriollauflösung mittelst arsenichtsaurem Kali. Der Niederschlag ist zeisiggrün. Waltet beim Niederschlagen [illegible] vor, so wird die Farbe zwar höher, zersetzt sich aber nach einiger Zeit [illegible] selbst und wird braun, indem er dann aus arsenikfaurem Kupferoxyd [illegible] arsenichtsaurem Kupferoxydul besteht. Das Ammoniak löst dieses Salz [illegible] einer farblosen Flüssigkeit auf, die wahrscheinlich arsenikfaures Kupferoxyd enthält.

Dieses Salz bildet die Basis mehrerer schöner Malerfarben, [illegible] denen die schönsten und bekanntesten, das Scheel'sche Grün, Mineralgrün, Papageigrün, Mittisgrün, Wiener Grün und Schweinfurther Grün sind.

Scheele's Grün wird folgendermassen bereitet: man löst 1 Pfd. reines eisenfreies schwefelsaures Kupferoxyd in 12 Quart Wasser auf, [illegible] man vorher in einem kupfernen Kessel erwärmt hat; in einem [illegible] löst man 2 Pfd. reine kalzinirte Pottasche und 22 Loth [illegible] (weißer Arsenik) in 4 Quart reinem Wasser auf. Die Auflösung wird durch Leinen filtrirt und davon unter stetem Umrühren kleine Portionen zu der noch warmen Kupfervitriollauflösung gegossen. Sind beide Auflösungen [illegible]

trödt, filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun aufs Neue in einem kupfernen Kessel bis zum Kochen erhizt und nun mit zugesezter sehr fein pulveriger arsenichter Säure so lange gekocht, bis die Blasen auf der Oberfläche schön grün erscheinen. Filtrirt man nun, so bleibt die Farbe auf dem Filter. Je weniger Arsenik man zusezt, desto dunkler wird die Farbe; von zu vielem Arsenik bekommt sie einen Stich ins Gelbe.

Schweinfurther Grün. Es ist eine Verbindung von essigsaurem und arsenichtsaurem Kupferoxyd. Die Bereitung desselben wird später beim Artikel Grünspan beschrieben werden. A. u. E.

Capitel XVIII.

Blei. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Blei.

(Lat. Plumbum. Franz. Plomb.)

2197. Das Blei war schon in den ältesten Zeiten bekannt, und man findet schon in den Büchern Mosis desselben erwähnt. Die alten Chemiker nannten es Saturn.

Dieses Metall kommt ziemlich häufig in der Natur vor, besonders als Bleiglanz oder Schwefelblei. Man wendet es in sehr verschiedenen Formen technisch an. Es ist bläulich grau; auf dem frischen Schnitt ist es stark glänzend, verliert aber diesen Glanz sehr schnell an der Luft; es ist weich und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Spez. Gew. = 11,35, wenn man es am käuflichen Blei bestimmt; das chemisch reine Blei wiegt dagegen 11,44. Wird es zerrissen oder mit dem Hammer geschlagen, so erwärmt es sich sehr be-

h mit kohlensaurem Bleioxyd. Das Wasser wird vom lei in keinem Falle zersetzt.

Glüht man es an der Luft, so bildet es eine kleine, aber ch sichtbare Flamme und das Metall verwandelt sich in ein icht flüssiges Oxyd. Im Moment der Oxydation entwickelt viel Wärme, denn bringt man Blei und Bleioxyd in denlben Ofen, so wird das schon vorhandene Oxyd kaum weich, ährend das durch die Verbrennung sich bildende Oxyd wie l fließt. Diese Beobachtung erklärt viele Erscheinungen, elche sich beim Probiren des Silbers oder beim Abtreiben sselben im Großen zeigen.

Die oxydirenden Säuren lösen es leicht auf. Die verinnte Schwefelsäure greift es nicht an; ist diese aber konatrirt und kochend, so zersetzt das Blei sie; es entbindet schweflichtsaures Gas und schwefelsaures Blei wird gedet. Konzentrirte kochende Salzsäure wirkt schwach auf s Blei; Königswasser löst es auf. Die Essigsäure löst es enfalls auf, aber nur beim Zutritt der Luft. Die Alkalien eichtern die Oxydation des Blei's durch die Luft; es bila sich dann sogenannte bleisaure Salze oder Verbindungen s Bleioxydes mit diesen Basen. Das chlorsaure, salpeterure und doppeltschwefelsaure Kali oxydiren das Blei ebenls. *)

*) Wegen Bildung von feinen Rissen nimmt das spezifische Gewicht des Blei's scheinbar ab. Reines Blei färbt auf Leinwand, auf Papier und selbst an den Händen stark ab. Die übrigen physikalischen Eigenschaften dieses Metalls sind bereits im Kapitel I. des 3ten Buches erwähnt.

Nahe der Schmelzhitze wird das Blei so spröde, daß man die Mulden mit einem Schlage in Stücke zerschlagen kann. Bleidämpfe wirken höchst nachtheilig auf die Gesundheit. Reines Wasser, nicht aber Quellwasser wirkt auf Bleigefäße; es bildet sich Bleioxydhydrat, welches durch die Kohlensäure des Wassers aufgelöst werden soll (Guyton Morveau). Wetzlar unterwarf diese älteren Beobachtungen neuerdings einer sorgfältigen Prüfung und fand sie bestätigt. Es gilt dieß vorzüglich von ganz reinem Wasser; ist dieses aber mit einer etwas bedeutenden Beimischung irgend eines Salzes versehen, so erleidet das Blei fast keine sichtbare Veränderung, indem sich höchstens nur ein schwaches Anlaufen zeigt. Allein nach Wetzlar ist die Annahme Guyton-Morveau's, daß dieses Wasser keine Bleitheile aufzulösen vermöge, ungegründet. Mischt man destillirtes Wasser mit kleinen Antheilen Kochsalz, Salpeter oder schwefelsauren Kali's und legt in diese

2198. Das Blei kommt wegen seiner Beimengungen von andern Metallen in sehr verschiedenen Varietäten vor. Gewöhnlich enthalt das käufliche Blei Kupfer, jedoch nie mehr als höchstens 1—2 Prozente. Auch Spießglanz, Arsenik, Zink und Spuren von Silber kommen in demselben vor; selbst etwas Schwefel findet sich zuweilen darin. Man muß deshalb, will man reines Blei haben, eine sorgfältige Auswahl treffen.

Es kommt im Handel das sogenannte Goldschmidtsblei (Probirblei) vor, welches aus reiner Bleiglätte reduzirt worden und deshalb nur Spuren von Silber und Kupfer enthält.

Das Werkblei ist dasjenige, welches man durch die Behandlung des silberhaltigen Bleiglanzes in den Bleihütten erhält; es enthält gewöhnlich Kupfer und Spießglanz, immer aber Silber.

Man unterscheidet ferner das Kaufblei in verschiedenen Sorten, welches mehr oder weniger Metalle enthält, die

Lösungen blanke Bleistücke, so gewahrt man freilich (das erwähnte Kalium ausgenommen), keine merkliche Oxydbildung, aber das nach Verlauf eines Tages abgegossene, übrigens klare Wasser wird von Schwefelwasserstoffgas sehr schwach, jedoch deutlich braunlich gefarbt. In einer solchen Lösung ist das höchst wenige Bleioxyd ohne Zweifel nicht im freien Zustand neben den Salzen vorhanden. (S. Schweiggers Journal Bd. 54. S. 324.)

Da also feuchte Luft und Wasser auf die erwähnte Weise auf das Blei einwirken und Blei, wie weiter unten erwähnt werden soll, auf die

heils härten, theils das Krystallglas färben, wenn man das aus dargestellte Oxyd hierzu verwendet. Das kupferfreie ei wird deshalb von den Mennigfabrikanten sehr gesucht, für Krystallglasfabriken arbeiten. Das harte Blei enthält gewöhnlich 4—6 Proz. Antimon; bisweilen ist statt des Arsenik vorhanden.

Man wendet auch Antimon oder Arsenik an, um das Schrotfabrikation oder zu Buchdruckerlettern bestimmte ei zu härten. Aus diesem Grunde wird das arsenikhaltige ei von den Schrotfabrikanten und das antimonhaltige von Schriftgießern gesucht.

Reines Blei kann man aus essigsaurem Blei und aus lorblei darstellen. Letzteres läßt sich sehr leicht durch schwar- Fluß reduziren, enthält aber fast immer noch Spuren von lber. Auch aus schwefelsaurem Blei ließe es sich durch Schmel- mit 6 Proz. Kohle ausscheiden. Damit das erhaltene etall aber keinen Schwefel mehr zurückhalte, schmelzt man mit Eisen um; aber freilich ist es dann schwierig das Blei ederum eisenfrei zu erhalten.

Das sicherste Verfahren zur Darstellung eines durchaus nen Blei's besteht unstreitig in der Reduktion des aus igsaurem Blei durch Fällung mit Kohlensäure gewonnen kohlensauren Blei's durch Kohle. Ist das Bleiweiß ohl ausgesüßt, so kann es kein fremdes Metall mehr zurückalten. *)

Da das im Handel vorkommende Blei fast immer fremde etalle enthält, die es hart machen, so muß man es zu gewissen vecken wie z. B. für den Gebrauch der Zollbeamten, die zum Plombiren der Waaren anwenden, vorher erst prüfen. Außer dieser, von der Anwesenheit fremder Metalle rrührenden Eigenschaft bieten sich häufig besondere Erscheinungen beim Umschmelzen an der Luft dar. Coriolis untersuchte diese Erscheinungen näher.

2199. Seine Versuche hatten den besondern Zweck, as Gewicht der Lastwagen zu finden aus dem Zusammendrücken

*) Ganz reines Blei erhält man auch durch Fällung einer gereinigten Bleizuckerauflösung mittelst Zink. A. u. E.

eines unter ein Wagenrad gelegten Bleizylinders. Die Ergebnisse wichen je nach der Verschiedenheit des Blei's sehr von einander ab; sie variirten aber auch bei ein und derselben Bleisorte schon, indem dieses Metall durch öfteres Umschmelzen immer härter wurde, wenn man es während dieser Operation nicht gegen Oxydation schützte. Das auf der Oberfläche sich bildende Oxyd dringt nämlich zum Theil in das Metall selbst ein und so wiederholt sich diese Oxydabsorption bei jeder Schmelzung. Um diesen Übelstand zu vermeiden, mußte man das Blei in einem unten mit einem Hahn versehenen Tiegel schmelzen, es oben mit Kohlen bedecken und es von Zeit zu Zeit mit einem Holzstab umrühren. Das geschmolzene wurde dann aus dem Hahn in die Formen gelassen. Wurden diese Vorsichtsmaaßregeln beobachtet, so erhielt man mit dem Blei stets sich gleich bleibende Resultate. Offenbar übt hier das eindringende Oxyd einen wesentlichen Einfluß auf die Weichheit des Metalls; man muß daher, wo es darauf ankommt, ganz weiches Blei zu erhalten, diese Einwirkung der Oxydation sorgfältig vermeiden. Die nachstehenden Zahlen zeigen zur Genüge die Wichtigkeit dieser Beobachtung.

Probirtes Blei.	Länge des Zylinders vor dem Zerdrücken.	Mittlere Länge nach dem Zerdrücken.	Angewendetes Gewicht. Kilogr.	Zerdrücken.
Käufliches Blei auf gewöhnliche Weise gegossen	680	503	1500	sehr leichten.

:r Zylinder noch nach 24 Stden. nicht beendigt war. Es
lgt hier ein Versuch:

inge eines Zylinders bei 1760 Kilogr. Belastung . .	680
ach einer Minute	317
ach einer Stunde	245
ach 24 Stunden	223

Das Blei findet sich als Bestandtheil mehrerer Mineralien häufig in der Natur und zwar meist in ältern Gebirgen, gediegen und in Verbindung mit andern Metallen; als Schwefelblei sowohl für sich als auch mit andern Schwefelmetallen; als Selenblei; als kohlensaures, phosphorsaures, arsenikfaures schwefelsaures, wolframsaures, molybdänsaures und chromsaures Salz in Lagern und auf Gängen im Ur- Übergangs- und Flötzgebirge. Gediegen soll dieses Metall in Böhmen, England, Nordamerika und Madera vorgekommen seyn. Mit andern Metallen verbunden kommt es in den Tellurerzen vor.

Das Blei wird als Metall häufig verarbeitet, weil es theils wohlfeil ist und leicht in beliebige Formen gebracht werden kann, theils aber auch, weil es von manchen Substanzen schwieriger als andere Metalle angegriffen wird. Die Bleigeräthe stehen übrigens ihrer geringen Festigkeit und Leichtschmelzbarkeit wegen denen aus andern Metallen nach. Platten und Bleche aller Art werden daraus gefertigt, woraus man wieder die Siedepfannen für Vitriol und Alaun, sowie die Bleikammern zur Schwefelsäurefabrikation herstellt, sie zum Dachdecken und Einpacken des Tobacks verwendet und Fensterblei daraus zieht. Gelbgießer und Former benutzen es oft zu Modellen. Man gebraucht es ferner zum Plombiren der Waaren und Wagen auf den Zollämtern; zu Retorten z. B. behufs der Flußsäurebereitung und in Kunstbleichen; zum Kugel- und Schrotguß, zum Vergießen von Hacken und Klammern in Stein; zu Wasserleitungsröhren und Wasserbehältern, (da wo man die Gesundheit nicht berücksichtigt), zu Gasleitungsröhren in Häusern (zu Hauptröhrenleitungen eignet sich das dichtere und festere Eisen weit besser), zum Auschlagen hölzerner Krystallisirkästen in Vitriol- und Alaunhütten; zu Verdichtungsringen beim Zusammenstellen von großen Maschienen ꝛc., zum Abscheiden des Silbers vom Kupfer durch Seigern und zum Reinigen des Silbers von fremden Metallen durch's Abtreiben. Bei diesen Arbeiten werden große Quantitäten von Blei verflüchtigt und gehen gänzlich verloren; Karsten behauptet mit Recht, wenn er sagt: „man würde erstaunen, wenn man die Menge des Blei's in Zahlen ausgedrückt sähe, welche jährlich, sowohl bei der Gewinnung dieses Metalls selbst, als bei der Anwendung desselben zu verschiedenen metallurgischen Prozessen, als Bleidampf in die Atmosphäre gesendet wird" (s. Metallurgie Bd. 5. S. 47.)

Das Blei wird ferner gebraucht zur Darstellung von Neugelb oder Massikot, Glätte, Mennige, Kasselergelb, Neapelgelb, Bleiweiß, Bleizucker, Chromgelb ꝛc. zu mancherlei Legirungen mit Zinn, Wismuth, Antimon, Arsenik ꝛc.

In der Medizin werden die Bleipraparate sowohl äußerlich als innerlich angewendet. Innerlich wirken sie als adstringirende Mittel. In große-

Bleioxyd. (Gelbes Oxyd, Massicot). (Plumbum oxydatum. Protoxide de plomb.)

2200. Dieses Oxyd bildet größtentheils die im Handel vorkommende Bleiglätte (Silberglätte). Es giebt noch ein Überoxyd, welches auch als flohfarbiges Oxyd bekannt ist und außerdem eines oder mehrere zwischen beide zu stellende Oxyde, die Mennige.

Die Bleioxyde werden durch die brennbaren Körper, wie durch Wasserstoff und Kohle leicht reduzirt; auch Zink und Eisen reduziren dieselben.

Das Oxyd ist als Pulver schmutzig gelb; es schmilzt leicht und bildet beim Wiedererkalten eine krystallinische Masse, in der man regulär sechsseitige durchscheinende Tafeln von röthlich gelber Farbe wahrnimmt. Dieses glimmerartige Oxyd wird Bleiglätte genannt.

Das Bleioxyd ist nicht ganz unlöslich im Wasser. Es verbindet sich mit den Alkalien und bildet mit Kali und Natron auflösliche Verbindungen. Nach längerer Zeit sondert sich das Bleioxyd wieder aus diesen Verbindungen und Lebillardière erhielt es auf diese Weise in durchaus wasserfreien dodekaedrischen Krystallen. Diese Fällung rührt unbezweifelt von der Einwirkung der in der Luft enthaltenen Kohlensäure her, die sich allmählig mit den Alkalien verbindet.

Das Bleioxyd wurde hinsichtlich seiner Zusammensetzung ıfs genaueste untersucht, wegen der wichtigen Rolle, welche bei der Mischungsbestimmung organischer Säuren spielt. erzelius fand es nach wiederholter Analyse zusammensetzt aus

1 At. Blei . .	1294,5	92,83
1 At. Sauerstoff	100,0	7,17
	1394,5	100,0

Mit Wasser bildet es ein Hydrat, welches man bei illung eines Bleisalzes mittelst Alkali erhält, wenn von ßterem nur ein kleiner Überschuß zugefügt wird. Das Hyat zieht aus der Luft Kohlensäure an und besteht aus 1 At. :yd = 92,5 und 2 At. Wasser = 7,5.

Das Bleioxyd bildet mit den Alkalien salzähnliche Verıdungen. Das bleisaure Kali ist löslich; ebenso das bleıre Natron. Die entsprechenden Baryt- und Strontian:bindungen sind fast ganz unlöslich und werden durch Säu, ja schon durch Kohlensäure leicht zersetzt. Der bleisaure lk ist etwas auflöslich; man wendet ihn zum Schwarzfär ı der Haare an, indem man sie mit einem aus Bleioxyd) Kalkmilch bereitete Teige bestreicht. Zu diesem Endecke sind beinahe alle bleisauren Alkalien anwendbar; ihre sis entfettet die Haare und das Bleioxyd bildet mit dem in nselben enthaltenden Schwefel ein schwarzes Sulphurid.

Im Großen wird das Bleioxyd entweder als Massicot r als Glätte bereitet. Das erstere wird nicht unmittelbar ıewendet, sondern wird immer anfangs bei der Mennigrikation erzeugt, wenn das Blei in einem oxydirenden 'tstrom einer Hitze ausgesetzt wird, welche das sich bildende yd noch nicht zu schmelzen vermag. Das noch damit geıgte metallische Blei wird durch Schlämmen davon geınt und man erhält das Oxyd dann als ein blaßgelbes lver. *)

*) Das Massikot, auch Neugelb und Chemischgelb genannt, wird als Malerfarbe zum Lakiren (jetzt weniger als sonst, da es durch Chromgelb verdrängt worden) verwendet, und zu diesem Behufe durch Kalciniren des Blei's in besondern Reverberiröfen dargestellt. Das Blei wird nämlich geschmolzen und mit einer eisernen Krücke so lange gerührt, bis alles Blei in Bleiasche

es, zu Buchdruckerlettern ganz geeignetes Metall. Die schwarze Farbe des Abstrichs rührt davon her, weil das Antimon gewöhnlich noch als Schwefelmetall darin vorhanden ist. Berthier stellte sogar einen Abstrich dar, indem er Schwefelspießglanz mit 4—10 Thl. Bleiglätte zusammenschmolz. Es wird dabei etwas Blei reduzirt und man erhält eine dem in den Bleihütten gewonnenen Abstriche ganz ähnliche Masse, welche aus Schwefelantimon, Antimonoxyd und Bleioxyd besteht. Aus der Absonderung des Schwefelantimons während der Kupellation geht hervor, daß das Werkblei immer noch Schwefel in merklicher Menge enthält.

Durch Kalziniren verlieren die Abstriche ihre Farbe, indem das darin enthaltene Schwefelantimon in Oxydul verwandelt wird.

Ist das Blei kupferhaltig, so oxydirt sich schon bei Bildung des Abstrichs viel Kupfer; später während der eigentlichen Glättebildung aber oxydirt es sich schwieriger als das Blei. Man erhält sonach eine ziemlich kupferfreie Glätte und erst gegen das Ende der Kupellation erscheint das Kupfer wieder.

2202. Die Glätte reagirt gegen die Schwefelmetalle auf eine eigenthümliche Weise, die wir hier näher betrachten wollen, um jene Erscheinungen richtig aufzufassen, welche bei Behandlung vieler metallurgischer Produkte und bei Verschlackung mehrerer gold- und silberhaltiger Sulphuride durch Blei oder Bleiglätte sich darbieten. Fournet stellte in dieser Beziehung eine Reihe von Versuchen an, deren Resultate von Berthier bestättigt worden.

Wird die Glätte in hinreichender Menge mit Schwefelmetallen zusammengebracht, so zersetzt sie dieselben; die hierzu erforderliche Quantität übersteigt jedoch bei Weitem die Menge, welche man durch Rechnung finden würde, wenn man nämlich annimmt, daß der Schwefel in schweflichte Säure verwandelt wird und die Metalle frei würden. Der Unterschied rührt von der Eigenschaft der Glätte her, sich mit den Metalloxyden zu verbinden. Ist eine solche Verbindung einmal gebildet, so kann sie nur durch einen großen Glätteüberschuß wieder zerstört werden. Es wird

bleibt zurück, welches man sodann nur wohl auswaschen darf. Die hierzu anzuwendende Salpetersäure muß aber rein von Salzsäure und Schwefelsäure seyn. Man kann dieses Überoxyd bereiten, wenn man Chlor in Wasser leitet, worin Bleioxyd oder Bleiweiß aufgeschlämmt ist; es bildet sich Bleichlorid und Überoxyd, das zu Boden fällt, allein dieses Verfahren ist nicht besonders zu empfehlen. *)

Das Bleiüberoxyd reagirt auf mehrere Körper auf eine bemerkenswerthe Weise. Das Ammoniak wird schnell zersetzt und es entsteht Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Durch schweflichte Säure wird es sogleich und zwar unter Erglühen in schwefelsaures Blei verwandelt. Diese Reaktion findet bei Gasanalysen zur Trennung der Kohlensäure von schwefelichter Säure eine vortheilhafte Anwendung.

Das Bleiüberoxyd enthält:

1 At. Blei	1394	86,62
2 At. Sauerstoff . . .	200	13,38
	1594	100,00

Mennige.

(Rothes Bleiüberoxyd, Bleiüberoxydul. Lat. Minium. Franz. Minium.)

2204. Die Mennige ist wahrscheinlich eine Verbindung vom Überoxyd und Oxyd des Blei's. Es ist sogar möglich,

stoffentbindung. Durch viele Körper wird sie in Oxyd reduzirt; z. B. der Wasserstoff verwandelt sie schon bei gelinder Hitze in Massikot; bei stärkerer Hitze erhält man metallisches Blei. Das Silber wird von ihr auf trocknem Wege angegriffen und oxydirt, während sie selbst in Oxyd verwandelt wird.

Die Zusammensetzung der Menge ist noch nicht so genau erforscht, um mit Sicherheit annehmen zu können, ob wirklich mehrere Arten derselben existiren. *)

Nach Berzelius enthält sie anderthalbmal soviel Sauerstoff als das Oxyd und kann als eine Verbindung von einem Atom Überoxyd und einem Atom Oxyd betrachtet werden.

2 At. Blei . .	2589,2	89,62	1 At. Oxyd .	1394,6	48,2
3 At. Sauerstoff	500,0	10,38	1 At. Überoxyd	1494,6.	51,8
	2889,2	100,00		2889,2	100,0

2206. Labilladière fand beim Einreißen eines Mennigofens krystallisirte Mennige; sie stellte schön orangerothe Blättchen dar. Diese Mennige hinterließ mit Salpetersäure behandelt den vierten Theil ihres Gewichtes braunes Überoxyd, was somit einer Mischung aus 3 At. Oxyd und 1 At. Überoxyd entspräche. Longchamp erhielt weniger Überoxyd bei Untersuchung der käuflichen Mennige, und wahrscheinlich kann die Mischung der Mennige außerordentlich verschieden seyn, wegen des immer beigemengten Massikots, dessen Menge sehr variiren kann.

Will man reine Mennige darstellen, so muß man die gewöhnliche wiederholt mit neutralem essigsaurem Blei digeriren, welches das Massikot aufnimmt; besser noch aber ist es, zu diesem Zwecke sich die Mennige selbst aus reinem Bleioxyd darzustellen. Dieß geschieht am leichtesten mit der in Frankreich fabrizirten Orangemennige, welche durch Glühen des kohlensauren Blei's erhalten wird. Wäscht man diese

*) Hr. Dumas hat neuerlichst selbst die käufliche Mennige einer genauen Untersuchung unterworfen und gefunden, daß dieselbe fast immer eine Verbindung von 2 At. Bleioxyd mit 1 At. Überoxyd ist; sonach gäbe es also dreierlei Arten von Mennige, welche zusammengesetzt sind:

1.) aus 1 At. Oxyd — 1 At. Überoxyd (Berzelius)
2.) aus 2 At. Oxyd — 1 At. Überoxyd (Dumas)
3.) aus 3 At. Oxyd — 1 At. Überoxyd (Labillardière)

noch mit neutralem essigsaurem Blei, so erhält man ganz reine Mennige.

	Braunes Überoxyd.	Oxyd.
Mennige nach dem 1ten Feuer enthält in 100 Thl.	17.4	[illegible]
„ „ „ 2ten „ „ „ „ „	18.2	[illegible]
„ „ „ 3ten „ „ „ „ „	20.3	[illegible]
„ „ „ 4ten „ „ „ „ „	22.4	[illegible]
„ „ „ 5ten „ „ „ „ „	23.1	[illegible]
„ „ „ 8ten „ „ „ „ „	26.0	[illegible]
Orangemennige 3ten „ „ „ „ „	33.2	[illegible]
Reine Mennige erhalten durch Behandeln der Orangemennige mit Äzkali, um das noch beigemengte Massikot wegzuschaffen	34.9	[illegible]

Nimmt man nun nach Dumas an, daß die käufliche Mennige im Wesentlichen immer eine chemische Verbindung von 2 At. Bleioxyd auf 1 At. Überoxyd nebst einer variirenden Menge blos beigemengten Oxyds ist, so werden jene verschiedenen Proben folgendermaßen zusammengesetzt sein:

	Wirkliche Mennige.	Beigemengtes Oxyd.
Mennige nach dem 1ten Feuer besteht aus	50	[illegible]
„ „ „ 2ten „ „ „	52.1	[illegible]
„ „ „ 3ten „ „ „	58.1	[illegible]
„ „ „ 4ten „ „ „	64.1	[illegible]
„ „ „ 5ten „ „ „	66.2	[illegible]
„ „ „ 8ten „ „ „	74.8	[illegible]
Orangemennige nach 3 Feuern	95.3	[illegible]

Diese Versuche beweisen sonach, daß die Mennige, wie sie aus den Fabriken in den Handel geliefert wird, durchaus keine konstante chemische Verbindung ist, sondern nur ein Gemenge von wirklicher Mennige mit Massikot und zwar in sehr verschiedenen Verhältnissen, je nachdem sie ein oder mehrere Male im Feuer war. (S. Erdmanns Journal Bd. 15, S. [illegible])

Man bereitet die Mennige, indem man das Oxyd als ı zertheiltes Massikot bei einer Temperatur von ungefähr ıo der Luft aussetzt. Würde die Temperatur höher seyn, zersetzte sie sich wieder. Das Massikot wird zuerst im oßen bereitet und dann im Reverberirofen in Mennige gewandelt. Da es hierbei vorzüglich darauf ankommt, ʒ das Massikot sehr fein zertheilt ist, und da es oft nicht ıʒ rein ist, so wird es zuvor gemalen und geschlämmt. s Wasser schlämmt so das reine Massikot ab und läßt e aus Blei und Massikot bestehende zusammengebackene ısse zurück. Diese wird aufs Neue kalzinirt und dann der geschlämmt; dieselbe Operation wird fünfmal wieholt und liefert fünf verschiedene Qualitäten von Massi- und folglich auch fünf verschiedene Sorten von Mennige.

Die zuerst erhaltene Mennige enthält alle Metalle, che leichter oxydirbar sind als das Blei, mithin eine namte Menge Kupferoxyd. Diese Mennige enthält aber weer Silber als das angewandte Blei, weil das Silber ver oxydirbar ist. Die darauf folgenden Mennigsorten halten weniger fremdartige Metalle, namentlich wenig pfer, aber allmählig mehr Silber. Die zuletzt erhaltene nnige enthält gar keine Metalle mehr, welche leichter oxybar als das Blei sind, Kupfer aber erscheint wieder in nhafter Menge und von Silber ist darin das Maximum handen.

Die Zwischensorten eignen sich vorzüglich zur Krystallsfabrikation. Das erwähnte Verfahren wird in den schö- Krystallglashütten zu Baccarat angewendet. In den öhnlichen Mennigfabriken sondert man die verschiedenen odukte nicht von einander und erhält auch minder gute sultate. Noch sind die verschiedenen Mennigsorten nicht

---

Farbe lebhafter. Die fertige Mennig wird, um das der Gesundheit so nachtheilige Verstäuben zu verhüten, in verschlossenen Kästen durch Haarsiebe gebeutelt.

Eisenhaltige Mennige färbt das Krystallglas gelb, kupferhaltige färbt es grün, enthält sie aber Zinnoxyd, so wird das Glas milchig.

Sie wird auch zu Glasuren angewendet, wo reines Bleioxyd erforderlich ist, wie z. B. bei Steingut oder feinem Fayence, dessen Glasur möglichst weiß seyn soll. A. u. E.

analysirt worden, wodurch man ohne Zweifel viel Aufklärung über die Fabrikation der Mennige erhalten würde. Fournet allein stellte einige Versuche an, um den variirenden Silbergehalt derselben zu erforschen. Hier folgen die Resultate dieser Versuche; sie drücken die Silbermengen aus, welche man erhielt, indem man jede Mennigsorte kupellirte.

	Blei.	1te Mennige	2te	3te	4te	5te
Blei von Vedrin . .	Spuren	Spuren	„	„	0,0001	„
Englisches Blei von Artington . . .	0,0001	Spuren	„	„	„	0,0050
Deutsches Blei . .	0,0006	0,0001	0,0006	„	„	„
Spanisches Blei . .	0,0006	Spuren	0,0001	0,0006	0,0011	0,002
Englisches Blei von der Blei-Compagnie .	0,0017	0,0004	0,0005	„	„	„
Deutsches Blei mit M	0,0030	0,0030	„	0,0125	„	„

Fournet stellte übrigens fest, daß das Silber sich als Oxyd in der Mennige befindet.

Die Mennige wird als Farbe zum Malen und Tünchen angewendet; auch zur Krystallglasfabrikation wird sie gebraucht, wie bereits erwähnt worden.

Die käufliche Mennige kann mit Eisenoxyd oder mit Ziegelmehl verfälscht seyn, allein man erkennt dieß leicht, wenn man sie rothglüht; ist sie rein, so wird sie gleichmäßig gelb, im entgegengesetzten Falle aber behalten jene Stoffe nach dem Glühen ihre ursprüngliche Farbe und werden daran leicht erkannt. Auch auf nassem Wege kann man sie prüfen, indem man sie mit konzentrirter Salzsäure behan-

slich. Durch starke Säuren wird es zersetzt. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt nach dem Wiedererkalten zu einer grauen, durchscheinenden Masse, die ziemlich geschmeidig ist und sich mit dem Messer schneiden läßt. In der Rothglühhitze ist es flüchtig. Die ätzenden Alkalien verwandeln es zuerst in Oxydchlorid, zersetzen es aber bei längerer Einwirkung gänzlich und lösen selbst, wenn sie im Übermaaße vorhanden, das ausgeschiedene Bleioxyd wieder auf. Die kohlensauren Alkalien zersetzen es ebenfalls.

Das Chlorblei kann durch direktes Zusammentreten der Bestandtheile gebildet werden, allein das Chlor wirkt nur schwach auf das Blei ein; nur in der Hitze findet diese Reaction leichter statt, wird aber leicht wieder unterbrochen, weil das Chlorid ziemlich schmelzbar, aber schwierig zu verflüchtigen ist. Gewöhnlich bereitet man aber das Chlorblei durch Einwirkung der Salzsäure auf Bleioxyd oder durch Wechselzersetzung eines auflöslichen Chlorides mittelst eines Bleisalzes; es fällt dann als weißes krystallinisches Pulver nieder. Soll es krystallisirt dargestellt werden, so muß man es in heißer Salpetersäure oder Salzsäure auflösen und die Auflösung langsam erkalten lassen. Es besteht aus 1 At. Blei = 1394,5 und 2 At. Chlor = 442,6 oder in 100 Thl. aus 74,6 B. und 25,4 Ch.

2207. Im Handel kommt ein Bleioxyd unter dem Namen von Kasseler Gelb oder Mineralgelb vor. Man bereitet es, indem man Bleichlorid und Oxyd oder auch kohlensaures Blei in der Hitze auf einander wirken läßt; auch aus Glätte und Salmiak oder aus Glätte und Kochsalz läßt sich diese Farbe herstellen. Das Präparat ist schön goldgelb, äußerst leicht schmelzbar und fließt dann durch die besten Tiegel, wenn man diese vorher nicht mit Talk ausschlägt. Beim Erkalten bilden sich große Krystalle, welche Octaeder zu seyn scheinen. Diese Verbindung ist sowohl hinsichtlich ihrer Farbe als ihrer Zusammensetzung verschieden. Um die übli-

gelblich weiß, wiegt 7,07 und besitzt eine krystallinisch blätterige Textur. Nach Berzelius besteht es aus 34,63 Chlorblei, 55,82 Bleioxyd und 7,25 kohlensaurem Bleioxyd, 1,4 Kiesel und 0,54 Wasser. Chlorblei kommt auch mit phosphorsaurem Blei vor. (s. §. 2218.) A. u. E.

chen Bereitungsmethoden derselben gehörig würdigen zu können, müßte man eigentlich die Zusammensetzung der schönsten Sorten ausmitteln.

Man bereitet ein Oxydchlorid, indem man 1 Thl. Chlorblei mit 7—8 Thl. Glätte oder Massikot oder auch mit Mennige zusammenschmelzt. Das Produkt aber ist minder schön als das auf folgende Weise erhaltene. Will man es mittelst Salmiak darstellen, so nimmt man 1 Thl. davon und wenigstens 4 oder höchstens 11 Thl. Mennige. Man mengt beide Körper, giebt sie in einen Tiegel und feuert nun allmählig bis die Masse in den Fluß kommt, worin sie 10 Minuten erhalten und dann ausgegossen wird. Statt Mennige kann man auch Glätte oder Bleiweiß anwenden und muß dann das Mengenverhältniß gehörig abändern. Würde der Salmiak vollständig zur Reaktion verwendet, ohne daß davon sich etwas verflüchtigte, so könnte man die Zusammensetzung der Produktes, da 1 Thl. davon 2 Thl. Bleioxyd in Chlorid verwandeln kann, leicht berechnen. Die Grenzen, welche die möglicher Weise sich bildenden Produkte einschließen, sind ein Oxydchlorid bestehend aus 1 At. Chlorid und 1 At. Oxyd und ein Oxydchlorid enthaltend 1 At. Chlorid auf 8—9 At. Oxyd. Nimmt man mehr Ammoniak, so enthält der Rückstand mehr Chlorid und die Farbe ist blässer. Durch länger fortgesetztes Schmelzen wird das Produkt dunkler.

Dieses Verfahren ist aber weder ökonomisch noch be-

Jodblei.

(Lat. Plumbum iodatum. Franz. Iodure de plomb.)

2208. Man stellt diese Verbindung durch doppelte Wahlwandtschaft dar, indem salpetersaures Blei mit Jodkam zusammenbringt. Es fällt als gelbes Pulver nieder, 3 dem Lichte ausgesetzt schmutzig weiß wird. Nach Boully kann man jedoch ein beständigeres Jodblei darstellen, nn man den gelben Niederschlag in kochendem Wasser löst und durch langsames Erkalten krystallisiren läßt. Die schönen goldgelben glimmerartigen Schüppchen krystallie Verbindung widersteht sehr gut der Einwirkung des ytes. Sie besteht aus 1 At. Blei 45,06 und 2 At. Jod 54,94.

Boullay zeigte, daß das Jodblei gegen die Jodalkalitalle die Rolle einer Säure spielt. Bringt man z. B. e konzentrirte Auflösung von Jodkalium mit einem Überisse von Jodblei zusammen, so erhält man ein Doppelid, welches beim Abdampfen in seidenförmigen Kryställn anschießt und aus 2 At. Jodblei 73,6 und 1 At. Jodium 26,4 besteht.

Läßt man im Gegentheil einen Überschuß von Jodkam auf Jodblei reagiren, so bildet sich nach Boullay e Verbindung von 2 At. des ersteren mit 1 At. des zweiten.

Schwefelblei.

(Bleiglanz. Bleierz. Lat. Plumbum sulphuratum. Franz. Sulfure de plomb.)

2209. Erhitzt man Blei mit einem Schwefelüberschusse, schmelzen beide und vereinigen sich dann plötzlich unter haftem Erglühen. Es bildet sich Einfach Schwefelblei, eselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Schwefelwasserff oder Einfach-Schwefelkalium mit einem Bleioxydsalz Berührung bringt. Läßt man dagegen eine höhere Schwefungsstufe von Kalium auf ein Bleisalz wirken, so bildet h braunes Schwefelblei mit einem größern Schwefelgehalt. iese Verbindung ist jedoch nicht beständig.

Das natürliche Schwefelblei oder der Bleiglanz ist bleifarbig, glänzend und krystallisirt in Würfeln. Es ist minder leicht schmelzbar als das Blei und zersetzt sich theilweise in der Hitze, indem Schwefel sich verflüchtigt und Unterschwefelblei zurückbleibt. Man erhält dieses Resultat jedoch nur, wenn man über das stark erhitzte Sulphurid einen Gasstrom hinstreichen läßt. Durch Rösten wird es leicht zersetzt; es bildet sich dann schwefelsaures Blei und freies Bleioxyd, während schweflichte Säure sich verflüchtigt. Je niedriger hierbei die Temperatur ist, desto mehr bildet sich schwefelsaures Blei. Der Wasserstoff entzieht dem Schwefelblei seinen Schwefel. Wasserdämpfe zersetzen es bei erhöhter Temperatur; es bildet sich schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und Blei bleibt als Rückstand. Konzentrirte Salpetersäure verwandelt den Bleiglanz in schwefelsaures Blei. Verdünnte Salzsäure greift ihn nicht, konzentrirte nur schwach an. Im Königswasser löst er sich auf. Durch kohlensaure Alkalien wird er reduzirt, es bildet sich ein schwefelsaures Salz, Schwefelkalium oder Natrium und Blei wird als Metall ausgeschieden. Giebt man bei dieser Reaktion noch Kohle hinzu, so bildet sich keine Schwefelsäure, sondern es entbindet sich Kohlensäure, während Blei reduzirt wird und ebenfalls Schwefelkalium sich erzeugt. Mehrere Oxyde reduziren den Bleiglanz; hierher gehört z. B. das Bleioxyd. Erhitzt man Bleiglanz mit Blei, so erhält man Halbschwefel-

2209. Behufs der Analyse wird der Bleiglanz bei ge-
der Erwärmung mit verdünnter Salpetersäure behandelt;
bildet sich dann kein schwefelsaures Salz, sondern der
hwefel scheidet sich aus. Der Rückstand wird ausgewa-
en und getrocknet. Man verbrennt hierauf den Schwefel
d erhält etwas rückständiges schwefelsaures Blei. Aus
r Auflösung wird das Blei mittelst Schwefelsäure oder
rch ein schwefelsaures Salz gefällt.

Enthält der Bleiglanz Blende, so ist die Analyse fast
enso einfach; die Gegenwart von Schwefelkies macht sie
ht verwickelter, denn das Eisen und Zink befinden sich
t Blei in der Salpetersäure aufgelöst. Man scheidet nun
s Blei zuerst durch Schwefelsäure und dann das Eisen
d das Zink durch ähnliche Mittel, wie bei Scheidung des
ens vom Nickel angewendet werden. Man verwandelt
de in essigsaure Salze und zersetzt dann das Eisensalz
rch Erhitzung.

Auf ähnliche Weise kann man die rohen oder gerösteten
hliche analysiren. Der Schlich ist nämlich ein durch
chen und Schlämmen gereinigtes Bleierz, welches neben
hwefelblei noch Schwefelkies, Zinkblende, Kupferkies, Blei-
riol, Baryt und kohlensaures Blei enthält. Manche Schliche

---

variirt von 0,03 bis 35 Proz. Der letztere sehr starke Gehalt findet sich im Weißgüldigerz. Silberreiche Bleiglanze werden zu den Silbererzen gerechnet. Bleiglanze von 0,18 bis 0,5 Proz. können schon mit Vortheil entsilbert werden.

Der Bleiglanz findet sich im Ur- Übergangs- und Flötzgebirge auf Gängen und Lagern; der letztere ist silberarm.

Die unermeßlichen Schätze von Bleiglanz in Spanien, sollen nach Hausmann (s. dessen Werk über den gegenwärtigen Zustand des Harzes S. 321) im Gebirge der Alpujarras auf der Sierra de Gador nester- und putzenartig vorkommen. Die mächtigsten Bleiglanzlager sind die zu Deutschbleiberg im Kalkstein, in Kärnthen, in Derbyshire in England und in Stevermark ꝛc. Auf Gängen kommt der Bleiglanz in verschiedenen Bergwerksrevieren von Sachsen und Böhmen, am Harze im Anhalt'schen, in Ungarn und Siebenbürgen, Frankreich, Schottland ꝛc. vor. In Nordamerika ist der Missouridistrikt reich an mächtigen Bleiglanz führenden Gängen. Besonders merkwürdig ist das Vorkommen des Bleiglanzes im zerreiblichen Sandstein am Bleiberge bei Kommern (Bergamt Düren). Das Bleisandsteingebirge besteht aus Sandstein und Kieselconglomeratschichten, welche von verschiedener Mächtigkeit mit einander abwechseln. A. u. E.

kommen als Glasurerz (Alquifoux) in den Handel und werden dann zur Töpferglasur angewendet; diese enthalten auch Quarz, Thon und kohlensauren Kalk. Man behandelt sie zuerst mit Essigsäure, um die kohlensauren Salze aufzulösen, kocht sie dann mit verdünnter Salpetersäure, welche die Sulphuride zersetzt und deren Metalle auflöst und glüht nun den Rückstand, um den Schwefel zu verbrennen; es hinterbleiben sodann die quarzigen Substanzen, der Baryt und das schwefelsaure Blei, welches letztere man durch kohlensaures Natron zerlegen kann.

Der geröstete Schlich ist ein Gemenge von schwefelsaurem Blei, Bleioxyd und etwas Bleiglanz. Der wohl geröstete Schlich enthält 80 Prozente schwefelsaures Blei. Um ihn zu analysiren wird er mit Essigsäure digerirt, welche das freie Bleioxyd auflöst. Sodann zersetzt man das schwefelsaure Salz durch kohlensaures Kali oder Natron und verwandelt es in schwefelsaures Alkali und kohlensaures Blei. Der ausgesüßte Niederschlag wird mit kalter Salpetersäure behandelt, wobei dann der Bleiglanz als Rückstand bleibt.

2210. Bisweilen muß der Bleiglanz auch auf Silber untersucht werden. Man kann diese Probe auf dreierlei Art machen: 1.) indem man den Bleiglanz mit Glätte verschlackt und das erhaltene Blei auf der Kapelle abtreibt; dieses Verfahren ist sehr gut. 2.) durch Zersetzung des Bleiglanzes [illegible]

warm, so legt man die Probe darauf und verschließt die Muffel. Die Masse setzt sich zusammen und es entsteht ein Untersulphurid von Blei, welches auf dem Bleiüberschusse schwimmt. Man läßt nun vorsichtig etwas Luft zutreten, wodurch das Sulphurid sich in schwefelsaures und metallisches Blei verwandelt. Anfänglich raucht es stark, zuletzt aber verliert sich der Rauch fast ganz und dann feuert man stärker; die Glätte reißt nun das schwefelsaure Salz mit in die Kapelle und sobald alles absorbirt ist, ist auch die Kupellation wie gewöhnlich beendigt. Es scheint, daß bei diesem Verfahren stets ein Silberverlust statt finde, der bis zu 5 Prozenten des erhaltenen Silberkorns steigen kann.

Selenblei. (Séléniure de plomb.)

2211. Das Selenblei ähnelt sehr dem Bleiglanz, ist aber minder glänzend. Es ist schmelzbar und bei hoher Temperatur selbst flüchtig; beim Rösten entbindet sich Selen und es bleibt selensaures Blei zurück; von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen, dagegen vom Königswasser aufgelöst. Von kohlensauren Alkalien wird es gleich dem Schwefelblei zersetzt. Man kennt auch ein Unterselenid von Blei. Bisher fand man das Selenblei hauptsächlich am Harze; allein auch in den Kupfergruben zu Åtwidaberg und Fahlun in Schweden kam es mit Bleiglanz vor. Am Harze fanden sich mehrere Arten davon: das einfache Selenblei, dann das Selenbleisilber, das Selenbleikobalt, das Selenbleikupfer und endlich das Selenbleiquecksilber. Es folgen hier die Analysen dieser Selenverbindungen:

	Selenblei.	Selenbleikobalt.	Selenbleikupfer.	Selenbleiquecksilber.
Selen . . .	27,6	31,4	30,0	25,0
Blei	72,4	63,9	59,7	55,8
Kobalt . . .	—	3,2	—	—
Kupfer . . .	—	—	7,9	—
Silber . . .	—	—	—	—
Quecksilber .	—	—	—	16,9
Eisen . . .	—	0,5	0,3	—
	100,0	99,0	97,9	97,7

Phosphorblei. (Phosphure de plomb.)

2212. Phosphor und Blei verbinden sich direkte mit einander und bilden Phosphorblei, welches auch dargestellt werden kann, wenn man phosphorsaures Blei mit Kohle glüht. Es ist bläulich grau, und wird in höhern Hitzgraden zersetzt. Reduzirt man das phosphorsaure Salz durch Kohle, so erhält man oft nur Blei, weil bei der eine ziemliche Hitze erfordernden Reduktion häufig das Phosphorblei sich schon zersetzt.

Wird das Phosphorblei mit einem Hammer geschlagen, so fahren Stückchen von Phosphor heraus, die Feuer fangen; zeigt sich aber diese Erscheinung nicht, so leuchtet es doch wenigstens im Finstern und riecht stark nach Phosphor.

Arsenikblei. (Arséniure de plomb.)

2213. Diese Verbindung ist grau, krystallinisch und spröde. Im Feuer wird es nicht vollständig zersetzt. Das Blei hält immer noch den sechsten Theil seines Gewichtes Arsenik zurück, so daß dadurch, wie häufig bei andern Metallen der Fall ist, halb Arsenikblei gebildet wird, bestehend aus 2 At. Blei 85,5 und 1 At. Arsenik 14,5.

Man erhält diese Verbindung von konstanter Zusammensetzung, wenn man Blei in einem Übermaaße von Arsenik oder arsenichter Säure erhitzt. Im letztern Falle bildet

Bleilegirungen.

2214. Das Blei verbindet sich mit vielen Metallen ziemlich leicht; allein nur eine kleine Anzahl dieser Legirungen wird technisch angewendet. Es sind dieß das Zinnblei, Spießglanzblei, Kupferblei, Silberblei und Goldblei.

Das Blei verbindet sich auch direkte mit Kalium und Natrium; diese Legirungen zersetzen das Wasser, indem das Alkalimetall sich oxydirt und das Blei frei wird.

Das Blei verbindet sich sehr schwierig mit dem Eisen, allein demungeachtet kann man kleine Mengen von Eisen mit dem Blei vereinigen, und auch das Eisen bildet Legirungen, welche Blei in geringer Quantität enthalten. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von Eisen und Blei, so erhält man zwei gesonderte Legirungen. Die untere ist sehr bleihaltig und die obere enthält dagegen viel Eisen.

Legirungen von Blei und Zinn kennt man viele, die sowohl hinsichtlich ihrer physischen und chemischen Eigenschaften als auch in Rücksicht auf ihre Anwendung besonders beachtenswerth sind. Sie besitzen weniger Glanz als das Zinn, sind aber härter und leichter schmelzbar. Man wendet sie gewöhnlich zur Verfertigung der sogenannten zinnernen Geschirre an. Zu gleichen Theilen wird das Zinn und Blei zusammengeschmolzen, um als Loth für bleierne oder kupferne Röhren zu dienen. Man kennt diese Legirung unter dem Namen Schnelloth. Sie ist leichter oxydirbar als jedes der einzelnen Metalle, weshalb man sie auch zur Darstellung der in den Fayencefabriken zu Glasuren gebrauchten Zinnasche anwendet.

Die aus Zinn oder aus Legirungen von Zinn und Blei verfertigten Gegenstände lassen sich in drei Abtheilungen bringen: 1.) das Zinn wird als reines Metall zur Herstellung kleiner Küchgeräthe angewendet. 2.) Eine Legirung von 8 Blei und 92 Zinn wird zur Fabrikation der Waschbecken, Schüsseln und überhaupt der Tafelgeräthe und ähnlicher Gegenstände gebraucht. 3.) 80 Zinn und 20 Blei dient zur

Verfertigung der Löffel, Leuchter, Schreibzeuge, Streufässer ꝛc. *)

Kupfer untersuchte die Legirungen aus Blei und Zinn sorgfältig, um das spezifische Gewicht derselben mit dem der einzelnen Metalle zu vergleichen, woraus sie bestehen. Er fand, daß fast immer eine Ausdehnung statt finde. Die Legirung von 2 Vol. Zinn und 1 Vol. Blei zeigt jedoch gerade das mittlere spezifische Gewicht und zieht sich sonach weder zusammen, noch dehnt sie sich aus. Es folgen hier seine Beobachtungen in Zahlen ausgedrückt.

			Berechnete Dichtigkeit.	Beobachtete Dichtigkeit.	Unterschied.
		Blei . .	—	11,330	—
		Zinn . .	—	7,291	—
6 At. Zinn	1 At.	Blei . .	7,933	7,921	0,012
5 At. „	1 At.	„ . .	8,037	8,028	0,009
4 At. „	1 At.	„ . .	8,183	8,173	0,010
3 At. „	1 At.	„ . .	8,398	8,391	0,007
2 1/4 At. „	1 At.	„ . .	8,367	8,367	—
2 At. „	1 At.	„ . .	8,752	8,745	0,007
1 At. „	1 At.	„ . .	9,436	9,426	0,010
1 At. „	2 At.	„ . .	10,094	10,078	0,016
1 At. „	3 At.	„ . .	10,412	10,387	0,025
1 At. „	4 At.	„ . .	10,600	10,555	0,045

Antimon und Blei verbinden sich in allen Verhältnissen mit einander; die Legirung ist härter, jedoch minder dehnbar als Blei. Die wichtigste Legirung besteht aus 4 Th.

verliert ihren Glanz. Schwache Säuren wirken kaum auf diese Legirung, dagegen wird sie leicht von Salpetersäure angegriffen und dann in antimonichtsaures Blei verwandelt.

Das Letternmetall verdiente genauer von den Chemikern untersucht zu werden, denn es ist in der That eine schwierige Aufgabe eine Legirung herzustellen, die alle Eigenschaften besitzt, welche der Buchdrucker verlangt.

Ist sie zu weich, so verlieren die Lettern ihre Form und Scharfe; ist sie aber zu hart, so wird das Papier häufig beschädigt. Die Legirung muß ferner leicht schmelzbar seyn, so daß die Form der Typen sich vollkommen ausprägt und daß solche, welche mit einem Bart aus der Form kommen, leicht und schnell wieder hergestellt werden können. Leider ist diese Legirung, so wie vieles andere die Buchdruckerkunst Betreffende noch nicht so genau untersucht worden, als es wunschenswerth wäre. Man findet im Buchhandel nur zu oft Werke, welche sowohl hinsichtlich der Reinheit der Schrift als auch hinsichtlich der Güte der Schwärze und des Papiers sehr mangelhaft ausgestattet sind.

Bleisalze.

2215. Das Blei hat zwar drei verschiedene Oxyde, allein nur das erste ist eine salzfähige Basis. Sie ist ziemlich kräftig und nicht allein fähig, vollkommen neutrale Salze zu bilden, sondern giebt selbst mit einigen Säuren basische Salze, die noch im Wasser auflöslich sind und alkalisch reagiren.

Sämmtliche Bleisalze, welche ungefärbte Säuren enthalten, sind selbst farblos, wenn sie neutral sind; die basischen dagegen sind oft gelblich gefarbt. Die auflöslichen Neutralsalze reagiren nicht auf die gefärbten Papiere.

Die Bleisalze schmecken süßlich zusammenziehend und sind sehr giftig. Durch folgendes chemische Verhalten sind sie leicht zu erkennen. Das Zink, Eisen und Zinn fällen aus ihnen metallisches Blei. Durch Zufügen von etwas Essigsäure wird im Allgemeinen diese Reaktion begünstigt. Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsaure Alkalien fallen sie als schwarzbraunes Schwefelblei. Schwefelsäure und

schwefelsäure Salze fällen daraus schwefelsaures Blei als weißes Pulver, welches leicht vom schwefelsauren Baryt durch die Reaktion des Schwefelwasserstoffs unterschieden werden kann. Die Ätzalkalien fällen sie weiß als Bleioxydhydrat und die kohlensauren Alkalien als weißes kohlensaures Blei. Durch Chloride werden sie als weißes krystallinisches Chlorblei gefällt, wenn die Auflösung nicht zu sehr verdünnt ist. Die phosphorsauren und arseniksauren Salze, so wie das gelbe Cyaneisenkalium fällen die Bleisalze ebenfalls weiß; dagegen werden sie durch chromsaures Kali hell- oder oraniengelb gefällt. Der Niederschlag ist chromsaures Blei, welches gelb erscheint, wenn beide fällenden Salze neutral waren; mehr oder weniger orange dagegen ist derselbe, wenn das eine oder beide basisch sind.

Im Wasser unlösliche Bleisalze können durch Kochen mit kohlensauren Alkalien zersetzt werden. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, löst ihn in Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure auf und kann die Auflösung nun wie ein auflösliches Bleisalz weiter untersuchen.

Schwefelsaures Blei.

(Bleivitriol. Lat. Plumbum sulphuricum. Franz. Sulfate de plomb.)

2216. Dieses Salz ist weiß, pulverig, wasserfrei und

angewandten Menge. Eisen zersetzt es. Schwefelblei und Bleivitriol reagiren auf einander und wenn das richtige Verhältniß genommen worden, so erhält man Blei. Es enthält dieses Salz 1 At. Bleioxyd = 73,56 und 1 At. Schwefelsäure = 26,44.

Das schwefelsaure Blei kommt in der Natur als ziemlich seltenes Mineral vor und zwar in Begleitung von Bleiglanz. Es ist in Octaedern krystallisirt oder derb, ist genau wie das künstlich bereitete zusammengesetzt und ist wie dieses wasserfrei. *) Käme dieses Mineral in bedeutenden Massen vor, so müßte man es, um das Blei daraus zu gewinnen, gerade so wie das Schwefelblei behandeln.

Dieses Salz wird in den Kattundruckereien in großer Menge als Nebenprodukt erhalten, wenn man durch die Wechselwirkung des Alauns auf Bleizucker essigsaure Thonerde erzeugt. Der sich hierbei bildende weiße Niederschlag ist sehr reines schwefelsaures Blei, welches man lange Zeit als ganz werthlos betrachtete, bis endlich Berthier zeigte, daß es sehr gut verwendet werden kann. Payen suchte es anfangs in seiner Salmiakfabrik zu benutzen, indem er es statt des Gypses anwandte und mit kohlensaurem Ammoniak zusammenbrachte; die Produkte waren schwefelsaures Ammoniak und kohlensaures Blei; allein das letzte eignete sich nicht recht zur Anwendung. Am besten würde es seyn, wenn man daraus Mennige bereiten würde. Berthier zeigte dagegen, daß das schwefelsaure Blei, auf eine äußerst einfache Weise behandelt, sehr nützlich anzuwendende Produkte liefert. Mengt man nämlich 1 At. Kohle damit, so wird es in der Weißglühhitze in Kohlensäure, schweflichte Säure und Bleioxyd verwandelt. 100 Thl. Bleivitriol erfordern nach

*) Es ist als Bleivitriol oder Vitriolbleispath bekannt und bricht auf Blei- und Kupfergängen im Schiefer und Grauwackengebirge, in England, am Harze, im Siegen'schen, in Spanien, Sibirien und Nordamerika. Er besitzt Demantglanz, ist gelblich, graulich und grünlich weiß. Spez. Gew. = 6,29; er enthält nach Stromeyer 72,46 Bleioxyd und 26,09 Schwefelsäure, 0,12 Wasser, 0,09 Eisenoxyd, 0,06 Manganoxyd und 0,51 Kieselerde. Das schwefelsaure Bleioxyd wird als Versatzmittel des Bleiweißes angewendet. Nach Schubarth wird es auch in der Kattundruckerei gebraucht, um mit doppelt chromsaurem Kali Gelb zu erzeugen. A. A. E.

der Berechnung nur 2 Thl. Kohle zu dieser Reaktion, allein die Erfahrung lehrte, daß 3 Thl. Kohle nöthig sind. Vielleicht dürfte im Großen eine geringere Kohlenmenge schon hinreichen. 2 At. Kohle auf 1 At. schwefelsaures Blei genommen, würden Kohlensäure, schweflichte Säure und Blei geben. Der Berechnung nach müßte man also 4 Thl. Kohle auf 100 Thl. Bleisalz nehmen, allein die Erfahrung lehrte abermals, daß man 6 Thl. Kohle nehmen muß; man erhält dann ein etwas sprödes Blei, welches jedoch mit 2—3 Proz. Eisen umgeschmolzen, sehr weich wurde.

Steigerte man die Kohlenmenge bis auf 8—9 Proz., so erhielt man in der Rothglut Kohlensäure, schweflichte Säure und Bleiuntersulphurid. Die Weißglut verwandelt letzteres in Blei und in ein flüchtiges Sulphurid.

Man würde ohne Zweifel das Blei aus dem schwefelsauren Salze mit Vortheil gewinnen können, allein wir glauben, daß eine noch weit vortheilhaftere Anwendung von diesem reinen Produkte gemacht werden kann. Berthier machte Versuche, um es bei der Krystallglasfabrikation zu benützen, und wahrscheinlich ist dieß die am meisten geeignete Anwendung.

Die Krystallglasfabrikanten fanden bei Befolgung des nachstehenden Verfahrens einige Schwierigkeiten. Man frittete zuerst ein Gemenge von 100 Thl. schwefelsaurem Blei, 2 Thl.

Salpetersaures Bleioxyd.

(Bleisalpeter. Plumbum nitricum. Nitrate de plomb.)

2217. Man bereitet das salpetersaure Blei durch Auflösen des kohlensauren Bleioxydes in Salpetersäure. Hierzu eignet sich vorzüglich dasjenige Bleiweiß, welches durch Fällen des basisch essigsauren Blei's mittelst Kohlensäure gewonnen worden, denn dieses liefert das reinste salpetersaure Blei. In Ermanglung desselben löst man Bleiglätte oder selbst metallisches Blei in Salpetersäure auf. Besser aber ist es, wenn man Mennige, die vorher durch Glühen in Oxyd verwandelt worden, auflösen würde, denn man erhält dann ein reineres Salz, weil die Glätte sowohl, wie das metallische Blei Eisen und Kupfer enthalten, die das salpetersaure Salz verunreinigen würden.

Das salpetersaure Blei krystallisirt in Oktaedern, ist weiß oder gelblich, bisweilen vollkommen durchsichtig, bisweilen aber auch trübe und undurchsichtig. Im Alkohol ist es unlöslich, löst sich aber in 7 Thl. kalten und in viel weniger warmen Wassers vollkommen auf. In der Hitze zersetzt es sich und entbindet, wenn es in einer Retorte gelinde geglüht wird, Sauerstoff und wasserfreie salpetrichte Säure.

Das neutrale Salz bildet leicht ein halb salpetersaures Salz, welches in kaltem Wasser unlöslich, im kochenden dagegen auflöslich ist. Durch die Anwesenheit dieses Salzes erscheint das neutrale oft gelb gefarbt. Will man dieses basische Salz bereiten, so darf man nur Bleioxyd mit neutralem Salze behandeln; auch entsteht es, wenn man zu einer Auflösung des Letzteren Ammoniak giebt, wodurch das basische Bleisalz gefällt wird. Man darf übrigens die von der Beimengung dieses Salzes herrührende gelbe Farbe des Bleisalpeters nicht mit der durch einen Eisengehalt bewirkten verwechseln.

Das salpetersaure Blei wurde in der neusten Zeit von Faraday zur Darstellung des Flintglases angewendet. Er bereitete es aus Bleiglatte, nachdem dieselbe zuvor von Beimengungen gereinigt worden, welche wegen ihres geringen

spezifischen Gewichts leicht davon getrennt werden konnten. Besonders Eisenoxyd und kohlige Stoffe können so davon abgeschieden werden. Man löst hierauf die Glätte in verdünnter kochender Salpetersäure auf und läßt aber stets einen Überschuß von Säure in der Auflösung. Beim Erkalten krystallisirt das salpetersaure Salz.

Berthier wendet den Bleisalpeter zur Analyse der Mineralien an, welche ein Alkali als Silikat enthalten. Werden diese durch Sauren nicht zersetzt, so darf man sie nur mit salpetersaurem Blei schmelzen, um sie in basische Salze zu verwandeln, die dann leicht von der Salpetersäure aufgelöst werden. *)

Das salpetersaure Blei besteht aus 1 At. Bleioxyd 67,3 und 1 At. Salpetersäure 32,7.

Phosphorsaures Bleioxyd.

(Plumbum phosphoricum. Phosphate de plomb.)

2218. Das phosphorsaure Blei ist im Wasser unlöslich und in Säuren minder löslich als viele andere phosphorsaure Metalloxyde. Es löst sich jedoch in Salpetersäure auf und wird aus dieser Auflösung durch die Alkalien wieder gefällt. Selbst in den ätzenden Alkalien löst es sich auf und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Durch kochende Schwefelsäure wird es zersetzt. Das neutrale phos-

Gießt man die Auflösung eines sauren phosphorsauren Salzes in ein Bleisalz, so erhält man säuerliches phosphorsaures Blei als Niederschlag.

Bringt man essigsaures Blei mit einem phosphorsauren Alkali zusammen, so fällt basisch phosphorsaures Blei nieder. Man wendet dieses Mittel häufig an, um die in einer Flüssigkeit befindliche Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen. Das erhaltene phosphorsaure Blei besteht aus 3 At. Bleioxyd 82,4 und 1 At. Phosphorsäure 17,6.

Karsten nimmt jedoch zufolge seiner hierüber angestellten Versuche an, daß dieses phosphorsaure Salz in 100 Thl. 19,4 Phosphorsäure enthalte. Ist dieß wirklich der Fall, so würde sich bei der Fällung statt eines zwei Drittel-phosphorsauren Salzes eine Verbindung von 8 At. Basis und 3 At. Phosphorsäure bilden, was jedoch nicht sehr wahrscheinlich ist. Behufs einer genauen Analyse muß übrigens immer das erhaltene phosphorsaure Blei durch Schwefelsäure wieder zerlegt und das gewonnene schwefelsaure Blei scharf bestimmt werden.

Das erhaltene basisch-phosphorsaure Blei hat eine große Neigung sich in neutrales phosphorsaures Salz zu verwandeln; auch unter dem Einfluß reduzirender Körper, wie z. B. der Kohle und des Wasserstoffs verwandelt es sich in ein Neutralsalz und in metallisches Blei.

Das phosphorsaure Blei ist eine wichtige Mineralsubstanz, da es bergmännisch gewonnen wird. Gewöhnlich ist es in sechsseitigen Säulen krystallisirt, durchscheinend, grün; oft gelblich, braun oder selbst violett. Spez. Gew. = 6,95. Es enthält auch Chlor und Wöhler fand es zusammengesetzt aus 1 At. Chlorblei und 3 At. phosphorsaurem Blei.

Das natürliche arsenikſaure Blei, bestehend aus 1 At. Chlorblei und 3 At. arsenikſaurem Blei, ist mit ihm isomorph. Es folgen hier die Analysen einiger Salze dieser Art:

	von Zschopau.		Von Johanngeorgenstadt.
	grüne Varietät	weiße Varietät	
Bleioxyd . .	82,3	81,5	75,6
Phosphorsäure	15,7	14,1	1,3
Arsenikſäure .	—	2,3	21,2
Salzsäure . .	2,0	2,0	7,9
	100	99,9	100

Es existirt noch ein anderes gelbes phosphorsaures Blei, welches auch chromsaures Blei enthält. Vernon fand es zusammengesetzt aus phosphorsaurem Blei 87,7, Chlorblei 10,1 und chromsaurem Blei 1,2. *)

Arsenikſaures Blei.

(Plumbum arsenicicum. Arséniate de plomb.)

2219. Dieses Salz ist weiß, pulverig, leicht schmelzbar und löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Säuren auf. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft. Durch Kohle wird es in der Glühhitze zu Arsenikblei reduzirt.

Das arsenikſaure Blei kommt auch als Mineral vor, ist aber seltener als das ihm ähnliche phosphorsaure Salz, obschon beide oft einander begleiten. **) Um es zu analysiren löst man das Mineral in Salpetersäure auf und fället das Chlor durch salpetersaures Silber. Eine zweite Portion wird auch in Salpetersäure aufgelöst, aber durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird dann mit überschüssigem schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak zusammengerieben,

iure das Schwefelarsenik. Sind beide Schwefelmetalle ge-
ogen und daraus das Bleioxyd und die Arsenikſäure be-
echnet worden, so ist das zu dem angewendeten Gewichte
es Minerals noch fehlende als Phosphorsäure anzunehmen.

Kohlensaures Bleioxyd.

Bleiweiß. Plumbum carbonicum. Carbonate de plomb.)

2220. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein weißes, im Wasser
nlösliches, in Kohlensäure aber etwas lösliches Pulver. Er-
itzt zersetzt es sich in Kohlensäure und Bleioxyd. Wird es lange
n der Luft erhitzt, so verwandelt es sich in schöne Mennige,
elche als Orangemennige im Handel bekannt ist. Man
endet dieses kohlensaure Salz als Maler- und Tüncher-Farbe
n; es ist im Handel unter den verschiedenen Namen Blei-
eiß, Kremserweiß und Schieferweiß bekannt. Das
erfahren, welches man in Clichy bei Paris zur Bereitung
esselben anwendet, besteht darin, Kohlensäure in eine Auf-
sung von basisch essigsaurem Blei strömen zu lassen. Die
olländer bereiten es dagegen nach einer weit ältern Me-
ode, indem sie Bleiplatten in bedeckten Gefäßen Essigdämpfen
ei einer Temperatur von 30° aussetzen. *) Um diese Tem-
eratur immer hervorzubringen, schließt man die Töpfe, in
elchen sich der Essig und das Blei befindet, in eine ge-
eitzte Kammer, oder man umgiebt sie mit Lohe oder Pferde-
ist. Die Bleiplatten überziehen sich nach und nach mit koh-
nsaurem Bleioxyd, in dem ohne Zweifel die Essigsäure da-
ei zersetzt wird. **)

*) Ganz einfach läßt sich kohlensaures Blei auch darstellen, wenn man irgend ein auflösliches Bleisalz, z. B. Bleizucker oder salpetersaures Blei durch ein kohlensaures Alkali fället, oder indem man schwefelsaures Blei mit kohlensaurem Alkali kocht. A. u. E.

**) Berzelius bemerkt hierüber: (s. dessen Lehrbuch Bd. II. S. 819.) „Versuche, die in den letztern Jahren über diesen Gegenstand angestellt worden sind, haben gezeigt, daß, je besser die Luft ausgeschlossen wird, desto schöner fällt das Bleiweiß aus; man hat also Ursache zu vermuthen, daß der Essig sowohl den Sauerstoff als die Kohlensäure für das Bleiweiß liefert, wobei er vermuthlich in dieselbe ätherartige Flüssigkeit verwandelt wird, die man bei der Destillation essigsaurer Metallsalze erhält.“ A. u. E.

Selten ist das künstliche Bleiweiß rein; es enthält gewöhnlich Schwerspath, schwefelsaures Blei und zuweilen sogar Kreide. Eine Verfälschung mit Kreide wird leicht ausgemittelt, wenn man das Bleiweiß in Essigsäure oder Salpetersäure auflöst und die Auflösung durch Schwefelwasserstoff oder einem Schwefelalkalimetall fället; ist Kalk vorhanden, so wird dieser nach vollendeter Fällung des Blei's durch sauerkleesaures Kali angezeigt. Ist das Bleiweiß mit den erwähnten schwefelsauren Salzen vermengt, so lösen sich diese nicht in Säuren auf und sind deshalb leicht zu erkennen und quantitativ zu bestimmen.

Die Vermengung des Bleiweißes mit Schwerspath ist nicht als Betrug anzusehen, sondern diese Beimengung ist sogar nöthig, damit das Bleiweiß mehr decke. Die den im Handel vorkommenden Bleiweißsorten beigemengten Quantitäten Schwerspath variiren sehr. Wir suchen im Nachfolgenden eine ungefähre Bestimmung derselben zu geben.

1.) Kremserweiß. Es ist das reinste und schönste Bleiweiß und enthält keine fremden Beimischungen.

2.) Venetianer Bleiweiß ist gewöhnlich ein Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Blei und schwefelsaurem Baryt.

Hamburger Weiß besteht aus 2 Thl. Schwerspath und 1 Thl. kohlensaurem Blei.

4.) Holländer Weiß. Es ist ein Gemenge von

Das gewöhnliche Bleiweiß ist fast immer mit etwas Kohlenpulver oder einem Minimum von Indigo gemengt, um ihm einen bläulichen, dem Auge mehr zusagenden Schimmer zu ertheilen. Das auf holländische Art bereitete Bleiweiß ist gewöhnlich durch Schwefelblei gefärbt.

Das neutrale kohlensaure Blei enthält 1 At. Bleioxyd = 83,52 und 2 At. Kohlensäure = 16,48.

Es findet sich dieses Salz auch als Mineral, theils derb, theils krystallisirt, jedoch nie in namhafter Menge. *) Im reinen Zustand ist es weiß, neutral und wasserfrei. Spez. Gew. = 6,72. In Säuren löst es sich mit Aufbrausen auf und ist daran leicht zu erkennen. Gewöhnlich findet sich dieses Mineral mit andern Bleiminern vor und scheint überhaupt secundärer Bildung zu seyn.

Kieselsaures Bleioxyd. (Silicate de plomb.)

2221. Das kieselsaure Blei spielt eine wichtige Rolle bei der Krystallglasfabrikation, bei Verfertigung des Straßes und in der Fayenceglasur; auch hat Faraday diese Verbindung bei seiner Arbeit, die Darstellung eines sehr dichten Glases zu optischen Zwecken betreffend, näher untersucht.

Sämmtliche Bleisilikate sind in einer mehr oder minder hohen Temperatur schmelzbar, und fließen um so leichter,

---

lensaures Salz. Letzteres deckt mehr als ersteres. Bei dem Artikel Essig sollen die verschiedenen Methoden, Bleiweiß zu gewinnen, speziell beschrieben werden.

Das Bleiweiß wird in großen Quantitäten als weiße Ölfarbe und Ölfirniß von Tünchern und Malern gebraucht, ferner zu Glaser- und anderem Kitt mit Schlämmkreide und weißem Zinkoxyd vermischt. A. u. F.

*) Es ist als Weiß- und Schwarz Bleierz bekannt und findet sich auf Lagern und Gängen vorzüglich im sächsischen Erzgebirge, am Harze, in Breisgau, in Böhmen, Oberschlesien ꝛc. Nach Klaproth enthält es 82 Bleioxyd, 16 Kohlensäure und 2 Wasser. Das verwitterte kohlensaure Blei wird Bleierde genannt und ist gewöhnlich mit Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd verunreinigt. Gewöhnlich kommt diese mit der krystallisirten Varietät des Weißbleierzes vor. Das Schwarzbleierz enthält nach Lampadius 79 Bleioxyd, 18 Kohlensäure und 2 Kohle. Berthier fand in einem französischen Weißbleierze auch 1 Proz. Silberoxyd.

In England fand man auch ein Doppelsalz von kohlensaurem und schwefelsaurem Bleioxyd, welches nach Stromeyer aus 27,3 Bleivitriol und 72,7 kohlensaurem Bleioxyd besteht. A. u. F.

je mehr sie Bleioxyd enthalten. Herrscht letzteres vor, so sind sie gelb, ist aber überschüssige Kieselerde vorhanden, so sind dieselben farblos. Diese Silikate verbinden sich leicht mit andern kieselsauren Salzen. Durch Kohle werden sie in hoher Temperatur vollkommen reduzirt, und diese Reduktion wird besonders befördert durch Eisenoxyd oder Kalk, was besonders in Beziehung auf den Bleihüttenbetrieb bemerkenswerth ist.

Borsaures Bleioxyd. (Borate de plomb.)

2222. Faraday stellte ein zu optischem Gebrauche anwendbares Glas dar, indem er borsaures und kieselsaures Blei zusammenschmelzte. Fället man eine Bleiauflösung durch ein borsaures Alkali so erhält man leicht einen weißen Niederschlag, der leicht zu einem farblosen Glase geschmolzen werden kann. Es ist dieß borsaures Blei, das bisher noch nicht analysirt worden ist.

Das borsaure Blei läßt sich aber auch durch direkte Vereinigung der Borsäure und des Bleioxydes darstellen, denn beide verbinden sich in der Glühhitze in allen möglichen Verhältnissen.

Das so bereitete neutrale borsaure Bleioxyd ist so leicht schmelzbar, daß es schon in kochendem Öl weich wird; durch Vermehrung des Borsäuregehaltes wird es schwerer schmelz-

Das erhaltene Pulver wird geschlämmt und die feinsten Theile werden dann zur Bereitung des schweren Glases angewendet. Dieses ist ein bor-kieselsaures Blei und wird zusammengeschmolzen aus

154 salpetersaurem Blei . .	=	104 Bleioxyd
24 kieselsaurem „ . .	=	8 Bleioxyd 16 Kieselerde
42 krystallisirter Borsäure .	=	24 trockner Borsäure
		152 bor-kieselsaures Blei.

Das salpetersaure und kieselsaure Blei nebst der Borsäure müssen in Porzellanmörsern wohl gemengt und das Gemenge dann in rothglühende Porzellantiegel eingetragen werden.

Die Borsäure verliert anfangs ihr Wasser und das salpetersaure Blei zersetzt sich; wird die Hitze verstärkt, so bildet sich die bor-kieselsaure Verbindung, schmilzt und wird eine vollkommen homogene Masse, wenn man sie mit einem Platinspatel tüchtig umrührt. Sobald die Schmelzung vollkommen ist, wird das Glas mit einem Platinlöffel in ein anderes Platingeschirr geschöpft.

2223. Will man nun die Glasmasse noch feiner und gleichartiger haben, so unterwirft man es in einer Platinschale einer neuen anhaltenden Schmelzung. Während dieser zweiten Operation fügt man dem Glase sieben bis acht Gran Platinschwamm aufs Pfund Masse hinzu; dagegen entbinden sich alle im Glase vorhandenen Luftblasen äußerst leicht, und da zuletzt dieser Schwamm sich zu Boden setzt, so wird die Glasmasse nicht im Geringsten dadurch verunreinigt.

Es muß besonders darauf geachtet werden, daß dieses bleireiche Glas in der Platinschale nicht mit wasserstoff- oder kohlenhaltigen Körpern zusammenkomme, denn in diesem Falle würde sich das Bleioxyd reduziren und es bildete sich mit dem Platin eine Bleilegirung, wodurch das Platingefäß durchlöchert werden müßte. Diesen Übelstand vermeidet man dadurch, daß man die Platinschale, worin das Glas sich befindet, unter einer Muffel erhitzt. Will man jedoch alle nur denkliche Vorsicht anwenden, so dürfte man nur zwei in

einander passende Muffeln anwenden und die heiße Luft zwischen der äußern und der innern durchstreichen lassen, damit sie nicht einmal direkte mit der Schaale in Berührung kommen kann.

Eine thönerne Muffel ist als eine Art Filter zu betrachten, durch welches die bei der Verbrennung erzeugten Gase unaufhörlich dringen; wird nun zwischen zwei Muffeln ein Luftstrom erhalten, so müssen die eingedrungenen brennbaren Gase dadurch zerstört werden, so daß sie nicht mehr, wenn sie auch dann in den innern Raum dringen sollten, reduzirend wirken könnten. Da die in die Muffel einströmende Luft Staubtheile mit sich führen könnte, so ist es räthlich, die in die innere kleine Muffel eindringende Luft zuvor durch eine Röhre gehen zu lassen, welche mit einem feuchten Schwamm versehen ist, um den Staub zurückzuhalten.

Die Platinschale wird auf Backsteine von Porzellan gesetzt und ihre Seitenwände werden durch vier andere Backsteine zusammengehalten, damit das Platinblech durch das Gewicht des Glases nicht aus einander gedrückt werden kann. Das Platingefäß wird mit einer weiten Porzellanschale bedeckt, die so weit seyn muß, daß ihr Rand auf den Backsteinen aufliegen kann. Eine besondere Röhre muß beständig einen reinen sauerstoffhaltigen Luftstrom darunter hinführen.

Der Platinschwamm reinigt das Glas zwar vollkommen

Statt finden, und folglich auch keine Streifen sich wieder erzeugen.

Man verschließt nun alle Zugänge, läßt das Feuer ausgehen und sucht eine möglichst langsame Abkühlung zu bewirken. Faraday richtete seinen Ofen so ein, daß er erst nach vier bis fünf Tagen vollkommen abkühlen konnte.

Sobald die Platinschale herausgenommen wird, so untersucht man sie außen genau. Sollte etwas Glas an einigen Punkten ausgeflossen seyn, so ist dieß nun leicht bemerkbar und man bezeichnet die Stellen sogleich, um nachher die Risse leichter wieder finden und durch Auflöthen von Platinblech mittelst Gold wieder repariren zu können.

Um das Glas aus dem Platingefäß zu nehmen, macht man die Wände, die nur aus aufgebogenem und über einander gefalztem Platinblech bestehen, und den Boden von der Glasmasse mit einem stumpfen Messer los; das Platinblech wird hierauf einige Tage lang mit verdünnter Salpetersäure in Berührung gebracht, wodurch vollends alles adhärirende Glas abgelöst wird.

Chromsaures Bleioxyd. (Chromgelb.) (Chromate de plomb.)

2224. Das chromsaure Blei ist sehr schön gelb, im Wasser unauflöslich und in den Säuren wenig löslich. Durch Kohle wird es leicht reduzirt. Im Feuer verwandelt es sich in Bleioxyd und Chromoxyd. Die Schwefelsäure zersetzt es und scheidet die Chromsäure aus; nimmt man konzentrirte Säure, so bildet sich zugleich schwefelsaures Chrom. Digerirt man chromsaures Blei mit etwas Ätzkali, so färbt es sich oraniengelb, indem basisch chromsaures Blei und chromsaures Kali gebildet wird. *) Das neutrale chromsaure Blei enthält 1 At. Bleioxyd 68,15 und 1 At. Chromsäure 31,85.

*) Nach Liebig und Wöhler löst sich das Chromgelb in bedeutender Menge in einer heißen konzentrirten Auflösung von Ätzkali auf und krystallisirt daraus nach einigen Tagen als basisch chromsaures Bleioxyd in rothgelben, aus feinen Blättchen bestehenden Krystallschüppchen. A. u. E.

Im Handel unterscheidet man mehrere Varietäten von chromsaurem Blei, die allmählige Übergänge vom Zitronen- bis zum dunkelsten Oraniengelb darbieten. Diese Produkte enthalten häufig auch schwefelsauren Kalk oder schwefelsaures Blei. *)

Man bereitet das chromsaure Blei, indem man essigsaures Blei durch chromsaures Kali zersetzt. Da letztern Salz gewöhnlich schwefelsaures Kali enthält, so erklärt sich leicht, warum dem Chromgelb schwefelsaures Blei beigemengt ist. Der Gyps wird wahrscheinlich als feines Pulver gemengt und dann mit dem chromsaurem Blei zusammengerieben, wie dieß beim Mengen des Bleiweißes mit Schwerspath geschieht.

Unter dem Namen Kölnischgelb kommt eine Farbe im Handel vor, welche besteht aus:

chromsaurem Blei . . .	25
schwefelsaurem Blei . .	15
schwefelsaurem Kalk . .	60

Zur Bereitung des Chromgelbs muß man sehr verdünnte Auflösungen nehmen, denn außerdem würde man eine seidenartig krystallinische Verbindung erhalten, welche ein Doppelsalz zu seyn scheint; giebt man nachher Wasser hinzu, so erhält man zwar chromsaures Blei, allein es wird dann krümelich. Will man zitronengelbe Nüancen darstellen, so müssen neutrale Salze angewendet werden. Ja, man hat

Diese verschiedenen chromsauren Salze werden gewöhn-
h frischer von Farbe, wenn sie mit etwas Gyps gemengt
:rden; es ist also dieser Zusatz als nützlich zu erachten.

Das chromsaure Blei wird heut zu Tage häufig als
lfarbe angewendet, indem es eine sehr schöne und dauer-
ste Farbe ist. Auch in den Kattundruckereien findet es
nwendung, *) denn es haftet gut auf dem Zeuge und leidet
:der durch Wasser noch durch Seife; von den kohlensauren

---

einer Auflösung von chromsaurem Kali übergiest. Es erfolgt eine vollständige Doppelzersetzung und das Chromgelb fällt als schöne Farbe nieder.

Basisch chromsaures Bleioxyd wird nach Badams erhalten, wenn man 3 Thl. neutrales chromsaures Blei mit Wasser und 2 Thl. geschlämmten Bleioxyd digerirt oder wenn salpetersaures Blei mit chromsaurem Kali gefällt wird. Dieses basische Salz enthält 81,06 Bleioxyd und 18,94 Chromsäure. — Ein prächtig zinnoberrothes, basisch chromsaures Bleioxyd erhält man nach Liebig und Wöhler auf trocknem Wege durch Schmelzung des neutralen chromsauren Bleioxydes mit Salpeter. Man schmelzt nämlich in einem Tiegel bei schwacher Glühhitze Salpeter und trägt nach und nach reines Chromgelb in kleinen Portionen hinein. Es entsteht jedesmal ein starkes Aufbrausen und die Masse wird schwarz, weil das Chromroth schwarz erscheint, so lange es heiß ist.

Man fährt nun mit dem Zuschütten von Chromgelb so lange fort, bis nur noch wenig Salpeter unzersetzt zurückbleibt, indem man stets darauf zu sehen hat, daß der Tiegel nur gelinde glühend erhalten wird, weil bei zu starker Hitze die Farbe nicht so schön und mehr bräunlich ausfällt. Nachher läßt man den Tiegel einige Minuten lang ruhig stehen, damit das schwere Chromroth sich zu Boden setze, und gießt die noch flüssige, aus chromsaurem Kali und Salpeter bestehende Salzmasse davon ab, die man nachher wieder zur Bereitung von Chromgelb benützen kann. Die Masse im Tiegel wird mit Wasser ausgewaschen und das sich abscheidende Chromroth getrocknet. Bei dieser Behandlung mit Wasser ist es wesentlich für die Schönheit der Farbe, daß man die Salzauflösung nicht lange über dem rothen Pulver stehen lasse, weil dadurch die Farbe an Höhe verliert und mehr orangeroth wird. Das Pulver setzt sich übrigens wegen seiner Schwere und seines krystallinischen Zustandes jedesmal so schnell ab, daß diese Vorsicht durch rasch wiederholtes Aufgießen von frischem Wasser sehr leicht zu befolgen ist. Das so erhaltene Chromroth stellt ein prächtig zinnoberrothes Pulver dar und besteht aus lauter glänzenden Krystallpartikelchen. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß, sobald man es wohlfeiler als den Zinnober wird liefern können, es statt dessen als rothe Farbe gebraucht werden kann. (Poggendorffs Annalen Bd. 21 S. 580.)

*) Das Nähere über dessen Anwendung auf Seide, Leinen, Baumwolle findet sich in Danglers polyt. Journal Bd. 27. S. 51. A. u. E.

Alkalien und von der Salzsäure aber wird dieses Gelb zerstört. *)

Das chromsaure Blei findet sich unter verschiedenen Varietäten in der Natur. Es ist die zuerst bekannt gewordene Chromminer und Vauquelin entdeckte bei der Analyse desselben das Chrom darin. Man fand es in Sibirien und nannte es rothen Bleispath oder Rothbleierz. Russische Maler wandten es schon lange an; jetzt aber wird es durch das künstlich bereitete ersetzt. Es kommt in schönen orangerothen Krystallen vor, die pulverisirt heller gelb erscheinen. Dieses Mineral ist das neutrale Salz.

3225. Unter dem Namen Vauquelinit kommt ein Doppelsalz von chromsaurem Blei und Kupfer in Sibirien vor. Es ist schwärzlich grün, ins Oliven- Zeisig Grüne und Gelbe sich ziehend; nach Berzelius enthält es

2 At. Bleioxyd . . .	60,87
1 At. Kupferoxyd . .	10,80
3 At. Chromsäure . .	28,33
	100,0

Molybdänsaures Bleioxyd.

(Gelbbleierz. Molybdate de plomb.)

2226. Es ist ein Mineral, kann aber auch durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt werden. Als Mineral

› wiegt 5,5. In Salpetersäure ist es auflöslich, und :ch kohlensaure Alkalien wird es zersetzt. Es besteht aus lt. Bleioxyd 60,86 und 1 At. Molybdänsäure 39,14. *)

Bleigummi.

2227. Es ist ein seltenes Mineral, das aus Thonerde d Bleioxyd nebst etwas schweflichter Säure besteht. Wegen ner Ähnlichkeit mit dem arabischen Gummi erhielt es die- : Namen. Nach Berzelius enthält es Bleioxyd 40,14, onerde 37,0 und Wasser 18,8.

Analyse bleihaltiger Körper.

2228. Das Blei kann wegen seines charakteristi- en Verhaltens sehr leicht von andern Metallen geschieden rden. Durch Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoff- re Alkalien wird es als schwarzes Sulphurid vollständig ällt, ohne daß ein Übermaaß der Letzteren den Niederschlag :der auflöste. Die Schwefelsäure und schwefelsauren Salze len es weiß als schwefelsaures Blei. Das Zink fället

*) Hier ist das antimonsaure Bleioxyd einzuschalten, welches zur Bereitung des Neapelgelbs angewendet wird. Man erhält jenes Salz, indem man antimonsaures Kali mittelst salpetersaurem Blei fället. Es bildet sich auch beim Behandeln des Antimonblei's mit Salpetersäure. Der weiße Niederschlag wird durch Erhitzen unter Wasserverlust gelb; er ist unschmelzbar und wird auf Kohle vor dem Löthrohr unter schwacher Verpuffung zu Antimonblei reduzirt. — Das Neapelgelb ist eine von den Malern sehr geschätzte Farbe, weil sie zugleich lebhaft, glänzend und satt ist. Man wendet sie nicht allein mit Öl an, sondern bedient sich derselben auch zur Fayence- und Porzellanmalerei. Nach Passeri erhält man verschiedene Nuancen des Neapelgelbs aus folgenden Mischungen:

6	Pfd.	Blei	4	Pfd.	Antimon	und	1	Pfd.	Weinstein
3	„	„	4	„	„	„	1	„	„ und 6 Unzen Kochsalz
6	„	„	4	„	„	„	7	Unzen	Weinstein
4	„	„	2	„	„	„	6	„	„
1 1/2	„	„	1	„	„	„	1	Pfd.	Weinstein und 1 Pfd. Kochsalz
3 1/2	„	„	2	„	„	„	1	„	„

Die Metalle werden zuvor oxydirt, dann alles unter einander gemengt und geschmolzen. Auch sollen 12 Unzen Antimonoxyd, 8 Unzen Mennige, 4 Unzen Zinkoxyd, dann 1 Pfd. Mennige, 1 Unze Salmiak und 1 Quentchen Antimonium Diaphoreticum genau mit einander gemengt und in Tiegeln geschmolzen, gutes Neapelgelb geben. (Dinglers polyt. Journal Bd. 28, S. 226.) A. u. E.

es aus seinen Auflösungen als Metall in krystallinischen glänzenden Blättchen. Es bildet mit Chlor ein im Wasser fast und im Alkohol gänzlich unlösliches Chlorid; und endlich ist sein Oxyd in Ätzkali auflöslich.

Man bestimmt das Blei gewöhnlich quantitativ als schwefelsaures Salz, oder als Metall, und letzteres Verfahren wird bei dem Probiren auf trocknem Wege angewendet.

Durch Schwefelwasserstoff läßt sich das Blei von den Metallen der drei ersten Abtheilungen scheiden. Blei und Chrom oder vielmehr das chromsaure Bleioxyd, denn beide Metalle lassen sich leicht in dieses Salz verwandeln, lassen auf eine sehr einfache Weise geschieden werden. Man kocht das Chromgelb mit konzentrirter Salzsäure und dampft dann zur Trockne ab. Der Rückstand wird sodann mit schwachem Alkohol behandelt, der das Chlorchrom auflöst und das Chlorblei zurückläßt.

Vom Wolfram und Molybdän scheidet man das Blei, wenn die Verbindungen mit Salpetersäure behandelt werden. Das Blei löst sich auf, während die andern Metalle in Säuren verwandelt werden. Durch kohlensaure Alkalien kann dann die Scheidung aufs vollkommenste bewirkt werden; es bilden sich dann auflösliche wolframsaure und molybdänsaure Alkalien, während das Bleioxyd zurückbleibt. Man schmelzt das Gemenge im Platintiegel und behandelt die Masse dann mit Wasser, wodurch die Scheidung vollkommen erzielt wird

Blei und Antimon lassen sich leicht scheiden. Man be-
ndelt die Verbindung mit nicht allzu konzentrirter Salpe-
säure; dadurch wird das Antimon in antimonichte Säure
d das Blei in salpetersaures Salz verwandelt. Gewöhn-
bildet sich aber hierbei zugleich antimonichtsaures Blei.
ch kann man beide Metalle durch Chlorgas scheiden, indem
s sich bildende Chlorantimon flüchtig ist und das Chlorblei
ückläßt. Sind die Metalle im geschwefelten Zustande,
genügt diese Methode vollkommen. Auch kann man beide
talle in Königswasser auflösen, durch Wasserzusatz aus
Auflösung das Antimon als Oxydchlorid fällen und die
eidung durch schwefelwasserstoffsaure Alkalien, die man
Übermaaße zufügt, vollenden.

Das sicherste und einfachste Mittel besteht darin, daß
t die Legirung mit Salpetersäure behandelt; es bildet
dann salpetersaures, antimonichtsaures oder antimonsau-
Bleioxyd. Das Letztere wird nun mit überschüssigem
efelwasserstoffsaurem Ammoniak wieder behandelt, wel-
s beide Metalle in Sulphuride verwandelt und das Spieß-
nzsulphurid auflöst, während das Schwefelblei ungelöst
ückbleibt.

Blei und Zinn scheidet man durch Salpetersäure, welche
erstere in auflöslichen Bleisalpeter und letzteres in un-
liche Zinnsäure verwandelt. Man filtrirt und fällt dann
Auflösung durch schwefelsaures Natron. Um die Zinn-
re auf ihre Reinheit zu prüfen, wird sie mit schwefel-
sserstoffsaurem Ammoniak übergossen, wodurch sie voll-
mmen aufgelöst werden muß. Bliebe ein Rückstand, so
re dieß Schwefelblei. Enthält die Legirung sehr viel
n, so kann man sie auch in Salzsäure auflösen. Diese fället
s Blei größtentheils als Chlorid; was davon noch aufge-
bleibt, kann vom Zinn gleichfalls durch Schwefelwasser-
ammoniak vollkommen geschieden werden.

Das trockne Chlorgas eignet sich noch besonders gut
die Scheidung dieser Legirung. Man bringt 1 oder 2
ammen von dieser in eine Glasröhre, deren Mitte kugel-
mig ausgeblasen ist, erhitzt dieselbe über der Weingeist-
mpe und läßt nun trocknes Chlorgas darüber streichen.

Das sich bildende Chlorzinn sublimirt und reines C
bleibt zurück.

Blei und Wismuth lassen sich trennen, wenn
Legirung in Salpetersäure auflöst und die Auflösu
durch Abdampfen konzentrirt; wird diese hierauf m
ser verdünnt, so fällt das Wismuth größtentheils
Die Auflösung wird dann filtrirt und das Blei d
schwefelsaures Salz daraus niedergeschlagen; hier
aber der Rest Wismuth auch nieder. Man behan
Niederschlag nun mit Salpetersäure, die das Wism
und etwas schwefelsaures Blei wieder auflöst. Dies
sung wird aufs Neue abgedampft und mit Wasser
allein die Scheidung wird auch dadurch noch nicht
men bewirkt. *)

---

*) Nach August Strameyer läßt sich Wismuth vom Blei am besti
tali oder Natron trennen. Die Auflösung beider Metalle in Sa
wird mit überschüssiger Aglauge versetzt und damit einige Zeit im
halten. Das Wismuthoxyd fällt anfangs als weißes säurefreies
der, wird aber, sein Wasser verlierend, während des Kochens g
sich in dem Fällungsmittel durchaus nicht auf, während dagegen d
wieder davon aufgenommen wird. Hat man das Wismuthoxyd d
ren von der Auflösung geschieden, so wird diese mit Essigsäure bis
sauren Reaktion versetzt und daraus dann das Blei durch oxalsa
gefällt. Diese Scheidung gelingt aber nur dann vollkommen, w
Salzsäure in der Metallauflösung vorhanden ist, weil sich in di
basisches Chlorwismuth niederschlagen würde, welches vom Bleich

Bleierze und Hüttenprodukte, die feuerbeständige Mineralsäuren enthalten, beschickt man außer mit obigem Fluß, auch noch mit 1/4 Zr. Kalk auf den Zentner des zu untersuchenden Körpers.

Bleierze und Produkte, welche Stoffe enthalten, die durch bloßes Feuer zerstörbar sind, wie z. B. Bleisalben, Bleizucker ꝛc. werden auf einem Scherben unter der Muffel abgebrannt und wie oben beschickt. Karsten räth, von der durch Erfahrung ausgemittelten Quantität schwarzen Flusses 1 bis 1 1/2 Schweren abzubrechen, und statt dessen 20 bis 25 vom Gewicht der Erzprobe reguliniſches Drahteisen zuzusetzen, weil bei geringerer Menge schwarzen Flusses das Alkali nicht reduzirt werden und sich nicht mit dem Blei verbinden könne.

Für den Hüttenmann sind die geschwefelten Bleierze, aus welchen größtentheils alles Blei gewonnen wird, die wichtigsten. Sie werden im Großen entweder durch Rösten (Röstseigerprozeß oder durch Zerlegung mit Eisen (die Niederschlags-Arbeit) zu Gute gemacht. Darnach giebt es auch zwei verschiedene Proben der geschwefelten Bleierze.

Die erste Bleiprobe zerfällt a) in das Rösten
b) in das Schmelzen der gerösteten Erze.

Das fein geriebene Erz (Bleistein) wird in einem mit Röthel sorgfältig ausgestrichenen Thonscherben unter der Muffel so lange geröstet, als sich noch Schwefelgeruch zeigt. Um allen Schwefel zu verflüchtigen, gießt man ein Wenig Leinöl oder Talg am Ende des Röstprozesses in den Scherben und brennt diese ab. Der Hitzgrad muß bei dem Rösten sehr niedrig gehalten werden, insbesondere wenn Arsenik vorhanden ist, um das Schmelzen der Masse zu verhindern. Gut geröstetes Erz darf weder Schwefel- noch Arsenikgeruch verbreiten und muß ein mattes erdiges Ansehen haben.

Das geröstete Erz wird sodann mit 3 Thl. schwarzen Fluß und 1 Thl. Borax beschickt, gut gemengt in die Probirtute gebracht, mit einer Kochsalzschicht bedeckt, der Tiegel mit einem lose aufliegenden Deckel versehen und in den Windofen gebracht. In den ersten 15 Minuten wird schwache Hitze gegeben, hiernach aber 25 Minuten lang vollkommene Schmelzhitze; so daß der ganze Prozeß 40 bis 45 Minuten währt. Man setzt 10 bis 12 Proben auf einmal ein. Die Tiegel läßt man langsam erkalten. Ist die Schlacke vollkommen glasartig und löst sich der Bleiregulus als ein einziges Korn von der dasselbe bedeckenden Schlacke, so ist die Probe gelungen. Das Korn wird gewogen. Ist der Bleiregulus, dem zinnweißen sich nähernd, metallisch glänzend, so war die Probe zu lange im Feuer. Hält der Bleiregulus Silber, so wird dieses besonders bestimmt. (s. beim Silber.) Enthielten die Erze Blende und Arsenikkies, so findet sich neben dem Bleikorn noch ein zweites auf demselben, es wird Spießkorn genannt, besteht aus Zink und Arsenik und ist viel spröder als der Bleiregulus.

Nach der zweiten Art die Schwefelbleierze zu probiren, werden diese ohne vorher geröstet zu seyn, sogleich mit 3 bis 4 Schweren schwarzen Flusses, oder auch Pottasche (der schwarze Fluß ist vorzuziehen) im Kohlentiegel beschickt und wie oben behandelt. Man kann statt dieser Flußmittel auch 20

bis 25 Proz. vom Gewicht des Erzes reine blanke Eisendrahtsp
etwas calcinirtem Borax vermischt anwenden und im Kohlentiegel
hafteu Feuer schmelzen.

Kann man Bleiglanz durch Pochen und Waschen von den ih
mengten Erz- und Bergarten befreien, so berechnet sich auch sehr l
Gehalt des Blei's im Bleiglanz oder reinen Schwefelblei; denn 100
felblei geben (§. 2208) 86,55 Blei und 13,45 Schwefel.

Capitel XIX.

Wismuth. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Wismuth.

Aschblei. Markasit. Lat. Bismuthum. Marcasita. Franz. Bismuth.

2229. Das Wismuth, von den alten Chemikern Stannum glaciale genannt, war schon gegen das 15te Jahrhundert hin bekannt. Es kommt nicht häufig vor, ist aber auch keines der kostbaren Metalle. Das reine Wismuth ist röthlich weiß und besitzt keinen sonderlich starken Glanz. Im ganz reinen Zustand ist es etwas dehnbar. In dünne Barren gegossen läßt es sich wiederholt biegen, ohne zu brechen, und verursacht dabei ein eigenes Geräusch. Spez. Gew. = 9,85; bei vorsichtigem Hämmern läßt sich dieses bis auf 9,88 bringen. Bei 247° schmilzt es und kann dann auf brennbare Körper, wie z. B. auf Papier gegossen werden, ohne diese zu verbrennen. Es ist flüchtig, läßt sich aber nur sehr schwierig destilliren.

Das Wismuth kann unter allen Metallen am leichtesten in ausgezeichnet schönen Krystallen dargestellt werden. Sobald es rein ist, krystallisirt es in scharf begrenzten, bunt angelaufenen Würfeln. Zu dem Ende reinigt man das käufliche Wismuth zuerst, indem man es schmelzt und Salpeter darauf wirft und umrührt, bis kleine Proben anfangen bunt gefärbt zu krystallisiren. So lange die Krystalle noch das Ansehen des gewöhnlichen Wismuths haben, so enthält das Metall noch so viel Arsenik, daß es dadurch gehindert wird in großen Krystallen anzuschießen. Ist endlich das Wismuth durch die Behandlung mit Arsenik hinlänglich gereinigt wor-

den, so gießt man es in einen warmen Scherben und läßt es dann an einem ruhigem Orte erkalten. Sobald nun eine feste Kruste sich auf der Oberfläche zu bilden anfängt, so durchsticht man diese und läßt das innen noch flüssige Metall herauslaufen. Man läßt nun das Metall vollends ruhig erkalten und löst dann diese Kruste vorsichtig ab. Der Boden und die Wände des Gefäßes finden sich nun mit schönen größen Wismuthkrystallen ausgekleidet, die gleich den Kochsalzkrystallen trichterförmig sind.

Man kennt bis jetzt nur eine Verbindung des Sauerstoffs mit diesem Metalle. *) An trockner Luft bleibt das Wismuth unverändert, in feuchter Atmosphäre dagegen verliert es seinen Glanz. In der Hitze oxydirt es schnell, raucht stark und brennt selbst mit Flamme. Das Wasser vermag es in keiner Temperatur zu zersetzen. Von der Schwefelsäure wird es nur schwierig angegriffen und bildet dann ein unlösliches Salz damit. Konzentrirte Salzsäure greift es etwas an und löst eine kleine Menge davon auf; dagegen löst es die Salpetersäure leicht auf und bildet damit ein saures Salz. Auch vom Salpeter und von chlorsauren Salzen wird es oxydirt und verbindet sich direkte mit Schwefel, Phosphor, Arsenik und Chlor. Mit anderen Metallen bildet es Legirungen und das Eisen macht es härter und spröder.

Das Wismuth kommt in mehreren Mineralien vor; man findet es gediegen als Schwefelwismuth, als Wismuth-

Das käufliche Wismuth enthält Schwefel, Arsenik und Silber und ist deshalb spröder als das chemisch reine Metall. Chaudet reinigt es von diesen Beimengungen auf trocknem Wege. Man bringt es zu dem Ende auf eine Kapelle unter die Muffel eines Kapellenofens; der Schwefel und das Arsenik verflüchtigen sich. Sobald das geschmolzene Metall nicht mehr raucht, so wird es auf eine andere Kapelle gegossen und darauf die Kupellation beendigt; es bleibt dann ein Silberkorn zurück. Die wismuthoxydhaltige Kapelle wird hierauf mit schwarzem Fluß reduzirt und liefert nun fast reines Wismuth. Wiederholt man dieselbe Operation mit diesem Metall, so wird das noch darin befindliche Minimum von Silber vollends abgeschieden, und man erhält dann ganz reines Wismuth. Auf nassem Wege reinigt man das Wismuth auf folgende Weise: das Metall wird in Salpetersäure aufgelöst und hinterläßt dann einen Rückstand von arsenikfaurem Wismuth. Man gießt die Flüssigkeit ab und fället daraus das Silber durch Salzsäure. Es bleibt nun in der Auflösung Schwefel und Arsenik, die man durch überschüssig zugesetztes schwefelwasserstoffsaures Ammoniak abscheidet, welches nur das Wismuth allein fällt. Das erhaltene reine Schwefelwismuth wird dann mit dem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Natron im Tiegel geschmolzen und giebt so das reinste Wismuth.

Gewöhnlich schmelzt man nur das Wismuth mit etwas Salpeter und erhitzt bis zum Rothglühen. Arsenik und Schwefelsäuern sich; ein Theil Wismuth oxydirt und das Silber bleibt allein mit dem Wismuth verbunden. Man löst nun das Metall in Salpetersäure auf, fällt durch etwas Salzsäure das Silber und zersetzt endlich das salpetersaure Wismuth durch Wasser. Es fällt basisch salpetersaures Wismuthoxyd nie-

---

von Altenberg. Es ist unter den Wismutherzen das Einzige, was auf Wismuth benutzt wird. Meistens ist das Wismuth so mit Gang- und anderen Erz-Arten verunreinigt, daß diese Wismutherze selten mehr als 10 Proz. Wismuth geben. — Mit andern Metallen verbunden kommt das Wismuth im Tellurwismuth vor; es ist dieß ein seltenes, bis jetzt nur in Norwegen und Ungarn aufgefundenes Mineral, was nach Berzelius zugleich etwas Selen enthält.

der, welches mit Kohle reduzirt das reinste Wismuth liefert. *)

Wismuthoxyd.

(Lat. Bismuthum oxydatum. Franz. Oxide de bismuth.)

2230. a. Das Wismuthoxyd ist gelb, leicht schmelzbar und durchdringt im geschmolzenen Zustand sehr leicht die Kapellen aus Knochenasche und die irdenen Tiegel. In Wasser ist es unlöslich. Durch Kohle, Wasserstoff und mehrere Metalle ist es leicht reduzirbar. Es wird ferner durch Chlor, aber nicht durch Jod zersetzt. Mit Wasser bildet dieses Oxyd ein weißes pulveriges Hydrat. **)

Es kommt das Wismuthoxyd auch im Mineralreiche vor und wird dann Wismuthocker genannt; dieser ist weiß, gelb oder röthlich, selten aber rein. Das Oxyd besteht aus

*) Das Wismuth findet nur eine sehr beschränkte technische Anwendung. Seine Legirungen desselben dienen zum Löthen und zu Abdrücken; man benutzt es zur Darstellung einer weißen Schminke. In der Medizin gebraucht man einige Salze, z. B. das basisch-salpetersaure und das kohlensaure Wismuth als wurmtreibende und krampfstillende Mittel; auch gegen die Cholera wurde es empfohlen. Gereinigtes Wismuth hält Chandet für geeigneter zum Feinbrennen des Silbers und zu Silberproben auf der Kapelle als das Blei, weil das Wismuth mehr Sauerstoff aufnimmt als das Blei und daher in geringerer Menge angewendet werden kann, weil das geschmolzene Wismuthoxyd leichtflüssig ist und leichter in die Kapelle dringt und weil der Oxydation geschwinder geht. Das Wismuth steht dagegen weit höher im Preis als

2 At. Wismuth . .	2660,75	oder	89,87
3 At. Sauerstoff . .	300,00	„	10,13
	2960,75		100,00

Wismuthüberoxyd.

(Lat. Bismuthum hyperoxydatum. Franz. Peroxide de bismuth.)

2230. b. (Zusatz der Uebersetzer). Bucholz und Brandes bemerkten schon früher die Existenz eines Wismuthüberoxydes. August Stromeyer bestätigte neuerlichst diese Entdeckung und unterwarf dieses Überoxyd einer sorgfältigen Prüfung. Er bereitet dasselbe, indem er reines durch Glühen des basisch salpetersauren Salzes bereitetes Wismuthoxyd mit einer Auflösung von chlorigsaurem Natron oder Kali (dargestellt durch Zersetzung von chlorigsaurem Kalk mit basisch kohlensauren Alkalien) zum Sieden erhitzt, und in dieser Temperatur eine Zeit lang erhält. Das Wismuthoxyd färbt sich anfangs schön braungelb, wird aber nach und nach dunkelschwarz. Man wäscht es nun vollständig aus und behandelt es in der Kälte mit reiner verdünnter Salpetersäure (1 Thl. konzentrirte Säure und 9 Thl. Wasser), um das vielleicht noch beigemengte Oxyd vollends auszuziehen. Man muß Säureüberschuß anwenden, um die Bildung von basischem Salz zu verhüten. Der Rückstand wohl ausgesüßt, ist reines Überoxyd.

Es ist ein schweres dunkelbraunes, dem Bleiüberoxyde ähnliches Pulver. Erhitzt liefert es Sauerstoff und gelbes Oxyd. Mit Kohlenpulver gemengt und erhitzt verglimmt es lebhaft; ebenso mit Zucker oder andern organischen Stoffen. Das Gemenge läßt sich durch eine glühende Kohle entzünden und brennt dann von selbst fort wie Zunder, wobei ein Rückstand von Metall und gelbem Oxyd bleibt. Wasserstoff reduzirt das Überoxyd bei gelinder Hitze zu gelbem Oxyd, erst aber in der Glühhitze vollkommen zu Metall. Mit Schwefel gemengt und erhitzt verwandelt es sich unter Entbindung von schweflichtsaurem Gas in Schwefelwismuth.

Salzsäure löst es kalt unter Entwicklung von Chlor auf. Konzentrirte Schwefelsäure zersetzt es schnell und entwickelt Sauerstoff. Eben so wirkt Phosphorsäure; wäßrige schweflichte Säure verwandelt das Wismuthüberoxyd langsam in basisch schwefelsaures Oxyd. Salpetersäure löst es in der Siedhitze langsam unter Sauerstoffentbindung auf. Organische Säuren dagegen, wie Essigsäure, Oxalsäure, Weinstein- und Zitronensäure greifen es auch beim Sieden nicht an.

Dieses Überoxyd besteht aus:

Wismuth . . .	85,54
Sauerstoff . . .	14,46
	100,00

Schwefelwismuth. (Sulfure de bismuth.)

2231. Das Schwefelwismuth gleicht dem Schwefelantimon. Es ist grau, metallisch glänzend, spröde, leicht schmelzbar und zersetzt sich sowohl durch Rösten, als durch Einwirkung oxydirender Säuren. Es existirt auch ein anderes Schwefelwismuth von minderem Schwefelgehalt.

Man bereitet das Wismuthsulphurid direkte durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth, oder indem man den aus Wismuthauflösungen mittelst Fällung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag erhitzt.

Das Schwefelwismuth findet sich auch als Mineral, welches dem künstlich bereiteten ähnlich ist. Spez. Gew. = 6,4. Selten ist es rein, sondern fast immer mit andern Sulphuriden gemengt, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	Kupferwismutherz von Fürstenberg.	Nadelerz von Beresof.
Wismuth	47,2	43,2
Blei	—	24,3
Kupfer	34,7	12,1
Nickel	—	1,6
Tellur	—	1,3
Schwefel	12,6	11,6
	94,5	94,1

Der Verlust rührt wahrscheinlich von der noch unvollkommenen Scheidungsmethode des Wismuths her. Das Schwefelwismuth besteht aus 2 At. Wismuth 81,51 und

torte ab, so erhält man Chlorwismuth als Rückstand, hrend sich Salzsäure verflüchtigt. *)

Wismuthsalze.

2233. Die Wismuthoxydsalze sind nicht sehr beständig. ie meisten werden durch Wasser in saure und basische Salze rsetzt. Sie sind als Auflösungen ungefärbt. Durch die enden und kohlensauren Alkalien werden sie weiß gefällt; enso durch phosphorsaure, arsenikfaure und blausaure Alka- n. Der Schwefelwasserstoff schlägt sie weiß nieder. Das ismuth wird metallisch durch Eisen, Zink, Kupfer und nn gefällt.

Die Wismuthsalze lassen sich leicht von den Salzen terscheiden, welche die ihm ähnlichen Metalle bilden. Man eidet daraus das Oxyd ab, reduzirt es mit Kohle und m es nun vom Blei seiner Sprödigkeit wegen unterschei- n und vom Antimon, weil es sich in Salpetersäure auflöst d von Schwefelwasserstoff schwarz gefällt wird. Vom Tel- unterscheidet es sich durch die gelbe Farbe des Oxydes, lches beim Erhitzen mit dem Löthrohre entsteht.

Schwefelsaures Wismuth. (Sulfate de bismuth.)

2234. Das schwefelsaure Wismuth erhält man durch hitzen des Metalls in konzentrirter Schwefelsäure, wobei h schweflichte Säure entwickelt und sogar oft Schwefel ei wird. Es ist ein weißes Pulver, welches sich in Schwe- lsäure auflöst und daraus in Nadeln krystallisirt. Verdünnt an die Auflösung mit Wasser, so bildet sich ein unauflös- hes drittel basisches und ein auflösliches saures Salz. as neutrale Salz kann getrocknet werden, ohne eine Zer-

*) Arsenikwismuth. Man erhält es beim Hindurchleiten von Arsenikwasserstoff durch Wismuthauflösungen. Diese Verbindung verliert durch die Destillation fast alles Arsenik. Schmelzt man Wismuth mit Arsenik zusammen, so nimmt es nur 1/32 davon auf. — Natürliches Arsenikwismuth findet sich nach Kersten im sogenannten Wismuthkobalterz von Schneeberg in Sachsen A. u. E.

setzung zu erleiden, erhitzt man es aber stärker, so zersetzt es sich vollständig.

Es besteht aus:

	das neutrale	das basische
Wismuthoxyd . . .	66,4	85,5
Schwefelsäure . . .	33,6	14,5
	100,0	100,0

Salpetersaures Wismuth. (Nitrate de bismuth.)

2235. Die Salpetersäure wirkt sehr kräftig auf das Wismuth. Ist das Metall gepulvert, so steigt die Temperatur bei dieser Reaction oft bis zum Glühen, wenn man concentrirte Säure anwendet. In verdünnter Säure löst sich das Metall leicht und ruhig auf. Beim Erkalten liefert die Auflösung säulenförmige leicht zerfließliche Krystalle.

Das krystallisirte Salz löst sich in wenig Wasser auf; bei größerem Wasserzusatz zerfällt es in ein lösliches saures und in ein unlösliches basisches Salz. Letzteres ist als Schminkweiß, Perlweiß, Wismuthweiß (magisterium bismuthi) bekannt.

Die beiden Salze enthalten:

	das neutrale	das basische
Wismuthoxyd . . .	49,4	81,4
Salpetersäure . . .	33,7	13,9
Wasser	16,9	4,7

Phosphorsaures Wismuth. (Phosphate de bismuth.)

2236. Es bildet sich bei Einwirkung der Phosphorsäure auf Wismuthoxyd ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz. Das Letztere schmilzt beim Erhitzen zu einem trüben, milchigen Glas.

Das arsenicksaure Wismuth ist minder schmelzbar als das phosphorsaure Salz.

Kohlensaures Wismuth wird durch Fällung des salpetersauren Salzes mittelst eines kohlensauren Alkali's erhalten. Es besteht aus 79,3 Wismuthoxyd und 20,7 Kohlensäure.

Kieselsaures Wismuth. (Silicate de bismuth.)

Das einfach kieselsaure Salz läßt sich leicht darstellen, ist aber noch nicht genauer untersucht worden. Sämmtliche kieselsaure Wismuthoxyde sind leicht schmelzbar, und diese sowohl als das borsaure Wismuthsalz haben große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten mit den entsprechenden Bleisalzen. Man kann sie auch statt dieser als Flußmittel bei Email und in der Porzellan- und Glasmalerei anwenden.

Das Wismuthoxyd verbindet sich leicht mit der Kieselerde in der Rothglut, weshalb das erstere auch die Thontiegel sehr leicht durchlöchert. Es verbindet sich das kieselsaure Wismuth auch leicht mit andern Silikaten und macht diese leichtflüssiger. Die kieselreichen Wismuthsilikate sind farblos, gelb aber, wenn sie einen Überschuß an Basis enthalten. Durch Kohle werden sie sehr leicht reduzirt.

Wismuthlegirungen.

2237. Diese Legirungen sind leichtflüssig.

Das Wismuthkalium erhält man durch Zusammenschmelzen eines Gemenges von 120 Wismuth, 60 verkohltem Weinstein und 1 Salpeter. Diese Stoffe werden vorher wohl unter einander gerieben und das Gemenge in einem verschmierten Tiegel geglüht. Die erhaltene Legirung zersetzt das Wasser und zerfällt an der Luft in Stücke. Das Ka-

lium oxydirt sich dann und entwickelt dabei so viel Wärme, daß die Legirung schmilzt.

Mit Zinn verbindet sich das Wismuth in allen Verhältnissen und macht es etwas härter.

Wismuth, Blei und Zinn bilden sehr leicht schmelzbare Metallgemische; das merkwürdigste davon ist das von D'Arcet oder Rose, welches schon im kochenden Wasser schmilzt. Man wendet diese Legirung zur Verfertigung leicht schmelzbarer Platten an, welche der Sicherheit wegen in die Dampfkessel eingesetzt werden. Die Schmelzbarkeit dieser Legirungen ändert sich nach dem Mengenverhältniß der Metalle; das Gemisch von 1 Blei, 1 Zinn und 2 Wismuth schmilzt schon bei 95° C. Döbereiner hat die Bemerkung gemacht, daß die Temperatur herabsinke, wenn man die Legirung von Blei und Zinn mit dem Wismuth mische. (744).

Ermann hat die aus 2 Wismuth, 1 Blei und 1 Zinn bestehende Legirung einer Reihe von sehr interessanten Versuchen unterworfen, um das Gesetz, nach welchem deren Ausdehnung erfolgt, zu bestimmen, und hat dabei sonderbare Erscheinungen beobachtet.

Erwärmt man die auf 0° abgekühlte Legirung bis auf 55° R., so ist die allmählige Ausdehnung ganz regelmäßig. Erhitzt man von 80° auf 160°, so findet dieselbe regelmäßige Ausdehnung Statt, so daß wenn man also die Ausdehnung zwischen diesen Wärmegraden untersucht, man

folgen hier einige der von Ermann gefundenen Zahlen. Die Temperaturen sind nach Reaumürs Thermometer bestimmt, so wie dieß auch bei den obigen der Fall ist.

Temperatur der Legirung.	Volum derselben.	
0	100000	
10	100192	
20	100443	
30	100803	
35	100830	Maximum
40	100679	
44,4	100000	
60	99480	
56	99130	Minimum
50	99389	
65	99478	
70	99940	
75	100830	Schmelzpunkt
80	101792	
100	102217	
120	102599	
140	103072	
160	103495	

Diese Resultate lassen sich auf eine sehr einfache Weise bestätigen. Füllt man nämlich eine Thermometerkugel mit der flüssigen Legirung, so läßt sich diese ohne zu zerspringen bis gegen 35° abkühlen; ist dieser Punkt aber wirklich erreicht, so zerspringt sie, weil nun das Maximum des Volums eintritt. *)

*) Tabelle

über die Temperaturen, bei welchen verschiedene Legirungen von Wismuth, Zinn und Blei schmelzen.

(Nach Parkes aus Schubarth.)

Gewichtstheile.			Schmilzt bei Graden, Fahrenheit.	Gewichtstheile.			Schmilzt bei Graden, Fahrenheit.
Wismuth.	Blei.	Zinn.		Wismuth.	Blei.	Zinn.	
8	5	3	202	8	18	24	312
8	6	3	208	8	20	24	310
8	8	3	226	8	22	24	308
8	8	4	236	8	24	24	310

Gewichtstheile.			Schmilzt bei Graden Fahrenheit.	Gewichtstheile.			Schmilzt bei Graden Fahrenheit.
Wismuth.	Blei.	Zinn.		Wismuth.	Blei.	Zinn.	
8	8	6	243	8	26	24	320
8	8	8	254	8	28	24	330
8	10	8	266	8	30	24	342
8	12	8	270	8	32	24	352
8	16	8	300	8	32	26	348
8	16	10	304	8	32	28	332
8	16	12	294	8	32	30	328
8	16	14	290	8	32	32	320
8	16	16	292	8	32	34	318
8	16	18	298	8	32	36	320
8	16	20	304	8	32	38	322
8	16	22	312	8	32	40	324
8	16	24	316				

Blei und Wismuth verbinden sich in allen Verhältnissen, und ist das Wismuth nicht vorwaltend, so sind die Legirungen zäher als reines Zinn. Legirungen von Wismuth, Zinn und Blei werden auch als Schmelzzinn in Klempner gebraucht, dann zur Anfertigung von Metallbädern zu Stahlinstrumente anzulassen. Auch Stifte werden daraus gegossen, die auf Zinn schreiben, welches zuvor mit gebranntem Hirschhorn oder Knochenasche eingerieben worden. Man gebraucht ferner ein leichtflüssiges Metall zum Ausgießen (Glätten) von Stempeln, um Stereotypen darzustellen, zu Druckformen für Kattundrucker, zu Formen für Seifenfabrikanten, zur Anfertigung feiner Seife mit Verzierungen. Es läßt sich diese Legirung sogar zu feinen

Analyse wismuthhaltiger Körper.

2238. Das Wismuth läßt sich von vielen andern Me-
ten durch die schwefelwasserstoffsauren Alkalien scheiden.
n den edlen Metallen scheidet man es durch Kupellation.
ll es von Kupfer und Blei getrennt werden, so fällt
n es durch Kupfer. Man kann es als Metall, als Oxyd,
basisch schwefelsaures und basisch salpetersaures Salz
antitativ bestimmen und gewöhnlich zieht man die beiden
ten Methoden vor. *)

Probiren der Wismutherze.

*) Um durch Probiren den Gehalt der Erze an reguliniſchem Wismuth zu erfahren, unterwirft man die Erze am zweckmäßigsten einer Ausseigerarbeit. Das gröblich zerstoßene Erz wird in einen mit durchlöchertem Boden versehenen Tiegel gebracht, der Tiegel lutirt und in einem zweiten so eingelassen, daß er noch aus denselben etwas hervorragt. Es wird nun dem obern Tiegel Rothglühhitze gegeben, der untere aber kühl gehalten. Das Wismuth tröpfelt dann in den untern Tiegel.

Kommt es darauf an, den Wismuthgehalt genauer auszumitteln, so wird das Erz in Salpetersäure aufgelöst, der unauflösliche Rückstand durch Filtriren gesondert und die erhaltene Auflösung mit vielem Wasser versetzt. Nach Klaproth geben 121,25 dieses Niederschlags 100 Wismuth. A. u. E.

hen. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nur in feuchter Luft, allein diese Oxydation erfolgt nur schwierig und ist unvollständig. Nur durch anhaltendes Schütteln, wenn man z. B. ein zum vierten Theile mit diesem Metalle angefülltes Glas an den Flügel einer Windmühle oder an das Sägengestell einer Sägemühle befestigt, bildet sich nach langer Zeit erst etwas Oxydul. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich langsam und bildet Oxyd. Das Wasser wird vom Quecksilber nicht zersetzt.

Die oxydirenden Säuren verwandeln es besonders mit Hülfe der Wärme leicht in Oxyd. Die verdünnte Salpetersäure bildet damit salpetersaures Oxydul, ist aber die Säure konzentrirt, so entsteht ein Oxydsalz. Verdünnte Schwefelsäure zeigt darauf keine Einwirkung, konzentrirte aber bildet damit, unter Entwicklung von schweflichter Säure, schwefelsaures Oxyd.

Das Quecksilber zertheilt sich sehr fein oder wird getödet, wenn man es längere Zeit mit gewissen Körpern zusammenreibt. Die Fette z. B. gehören hierher und darauf beruht die Bereitung der Merkurialsalbe, die als ein mit fein zertheiltem Quecksilber gemengtes Fett zu betrachten ist. Man kann auf diese Weise das Metall so fein zertheilen, daß die einzelnen Kügelchen nur noch mit der Lupe zu erkennen sind.

Das käufliche Quecksilber enthält gewöhnlich Wismuth, Blei und Zinn. Seine Reinheit läßt sich durch folgenden mechanischen Versuch erkennen: Man gießt es auf eine Tafel und beobachtet, ob es sich in kleine runde Tropfen zertheilt, ist dieß aber nicht der Fall, sondern diese Tröpfchen verlängern sich und bilden einen Schwanz, so deutet dieß auf dessen unreine Beschaffenheit hin. Um den Gehalt an fremden Metallen im unreinen Quecksilber zu bestimmen, destillirt man ein abgewogenes Quantum und erhitzt gegen Ende der Arbeit sehr stark, um die Amalgame zu zersetzen. Allein bei seiner Verflüchtigung reißt das Quecksilber oft etwas Wismuth und Blei mit fort. Will man daher in dieser Beziehung einen ganz genauen Versuch anstellen, so verwandelt man das fragliche Metall zuerst in ein salpeter-

saures Salz und kalzinirt dieses. Nun geht nur das reine Quecksilber über und Wismuth- oder Bleioxyd bleibt zurück.

Man findet das Quecksilber nur an wenig Punkten der Erde; die bekanntesten sind Idria, Almaden, Peru, Chili, Indien, China und Rheinbaiern.

Die Quecksilberminern sind nur wenige Arten. Es kommt theils gediegen, theils als Silberamalgam, dann als Zinnober oder Schwefelquecksilber, als Quecksilberhornerz oder Chlorquecksilber und als Selenquecksilber vor. Man findet es im ziemlich alten an die Kohlenformation grenzenden Gebirge. Als gediegenes Quecksilber findet man es in Tropfen vertheilt fast in allen Zinnoberbergwerken; es ist dann entweder rein oder mit Silber amalgamirt. Durch die Destillation wird es auf einen Silbergehalt untersucht. *)

Quecksilberoxydul.

(Schwarzes Quecksilberoxyd. Lat. Hydrargyrum oxydulatum. Mercurius cinereus Moscati. Franz. Protoxide de mercure.)

2240. Die beiden Oxyde des Quecksilbers werden leicht und schnell durch Rothglühhitze in Sauerstoff und Queck

*) Das Quecksilber gehört zu den sparsam in der Erdrinde vertheilten Metallen und kommt in Europa größtentheils auf Gängen im Sandstein, der in den

ber zerlegt. Kohle, Schwefel, Wasserstoff und mehrere etalle bewirken dasselbe. Das Oxydul ist besonders merkürdig wegen seiner Unbeständigkeit. Es ist ein schwarzes ulver von widrigem Geschmack, obgleich es im Wasser unöslich ist. Selbst in dunkeln Räumen zersetzt es sich in xyd und metallisches Quecksilber; schneller aber erfolgt die ersetzung im Lichte. Man bereitet es durch anhaltendes chütteln des Quecksilbers mit etwas Wasser und viel Luft i gewöhnlicher Temperatur. Dieses Präparat erhielt den amen Aethiops per se. Man kann es auch durch Fällung s salpetersauren Quecksilberoxyduls mittelst Ätzkali berein, oder wenn man sehr fein geriebenes Quecksilberchlorür it Ätzkali behandelt.

Das Quecksilberoxydul bildet viele bestimmt charakterisirte alze, allein sobald man es von den Säuren zu trennen cht, so verwandelt es sich in metallisches Quecksilber und xyd. Es ist dieß z. B. der Fall, wenn man Kali in eine uflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gießt, denn n Niederschlag erkennt man leicht mit der Lupe Quecksilberigelchen. Behandelt man den Niederschlag mit Salzsäure, erhält man Quecksilberchlorür und Chlorid in wandelbarem erhältniß mit einander gemengt. Die Bildung des ersteren t aus der Reaktion des fein zertheilten Quecksilbers auf s entstehende Chlorid erklärlich. Man hat zwar bisher s Quecksilberoxydul stets als ein sehr unbeständiges Oxyd ngesehen, allein man glaubte bisher doch immer noch an e Möglichkeit, es aus seinen Verbindungen zu trennen, is endlich Guibourt seine Versuche bekannt machte. Es t dieß auch leicht begreiflich, denn der durch Kali erhaltene iederschlag besitzt alle Eigenschaften des Oxyduls; die äußerst eine Zertheilung des Quecksilbers, welches als Metall dar-

und sind für den thierischen Körper die stärksten Gifte. Vor Quecksilberdämpfen haben sich diejenigen sehr zu hüten, welche in ihren Gewerben Quecksilber anwenden; alle Operationen, wobei sich diese Dämpfe bilden, sollten unter gut ziehenden Essen vorgenommen werden. Die Quecksilberdämpfe schwächen die Muskelthätigkeit außerordentlich, indem die Menschen ein eigenthümliches Zittern bekommen, dem nicht wieder abgeholfen werden kann. A. u. E.

Mit den fixen Ätzalkalien geht es keine Verbindungen ein, wohl aber mit Ammoniak. Es verbindet sich mit dem Chlorid und Cyanid des Quecksilbers.

Ist dieses Oxyd längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so zersetzt es sich zum Theil.

Wenn gleich nur Spuren von Quecksilberoxyd im Wasser auflöslich sind, so färbt doch diese Auflösung den Veilchensyrup grün, und wird durch Schwefelwasserstoff braun gefärbt; durch Ammoniak wird diese schwache Auflösung getrübt, indem sich damit eine Verbindung bildet, die minder löslich ist als das Oxyd. Der Luft ausgesetzt bedeckt sich diese Lösung mit einem glänzenden Häutchen metallischen Quecksilbers.

Das Quecksilberoxyd enthält:

1 At. Quecksilber . .	1265,8	92,68
1 At. Sauerstoff . .	100,0	7,32
	1365,8	100,00

Es verbindet sich mit Wasser und bildet ein gelbes Hydrat, welches leicht sein Wasser wieder abgiebt. Man erhält dieses, wenn man ein fixes Ätzalkali in eine Auflösung von Quecksilberoxyd gießt.

Ehedem erhielt man das Quecksilberoxyd, indem man das Metall in einem Glaskolben mit flachem Boden, welcher sich an der Seite eine Öffnung hatte, einer starken Hitze aussetzte. Da dieses Verfahren aber viel Zeit erfordert, so hat man es heut zu Tage ganz aufgegeben. Das so bereitete Oxyd war dunkelroth und in kleinen Nadeln krystallisirt. Unterscheidet sich dem äußern Ansehen nach wesentlich von dem auf folgende Weise bereiteten, und wurde sonst Mercurius praecipitatus per se genannt.

In neuerer Zeit bereitet man das Quecksilberoxyd, indem man das salpetersaure Quecksilberoxyd mittelst gehöriger Erhitzung zersetzt. Arbeitet man im Großen, so nimmt man 25 Kilogr. Quecksilber und 35 Kilogr. Salpetersäure und thut sie in einen Kolben mit flachem Boden. Die erhaltene Auflösung wird bei gelinder Wärme abgeraucht und man allmählig die Hitze verstärkt, bis keine Untersalpeter-

Quecksilberchlorür.

(Salzsaures Quecksilberoxydul. Lat. Hydrargyrum chloratum, Hydrargyrum oxydulatum muriaticum, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis, Calomel, Panacea mercurialis. Franz. Protochlorure de Mercure.)

2240. Das Quecksilberchlorür ist gelblich weiß, und wird durch Einwirkung des Lichtes grau, indem es sich in Chlorid und metallisches Quecksilber verwandelt. Im Wasser ist es sehr wenig löslich, denn 1 Thl. desselben erfordert 12000 Thl. kochenden Wassers um sich aufzulösen. Durch konzentrirte Salzsäure wird es zersetzt und in Quecksilber und Chlorid verwandelt; schwache Salzsäure wirkt dagegen wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Chlorür ein. Die Auflösungen der salzsauren Alkalien und des Salmiaks verwandeln es beim Kochen gleichfalls in Quecksilber und Quecksilberchlorid. In heißer Salzsäure ist es sehr löslich; es bildet sich dann salpetersaures Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid.

Dieses Chlorür sublimirt und schmilzt minder leicht als das Chlorid und krystallisirt wie dieses während der Verdichtung. Beide Quecksilberchloride werden durch ein Menge von Metallen, sowie durch Selen, Phosphor und Schwefel leicht reduzirt.

Man wendet das Chlorür vielfältig und mit vielem Erfolge in der Medizin an. In seinem Verhalten gegen den thierischen Organismus unterscheidet es sich wesentlich vom Chlorid, welches ein äußerst heftiges Gift ist; wahrscheinlich rührt es von seiner Unlöslichkeit her, daß es in ziemlich beträchtlichen Gaben ohne Nachtheil gereicht werden kann. Seiner medizinischen Wirksamkeit verdankt es eine Menge Namen, welche man ihm früher gab. Außer den

---

Das Quecksilberoxyd kommt im Quecksilberbranderz mit bituminösem Schiefer von grauer ins schwärzliche sich ziehender Farbe in Idria vor. Es verbrennt unter Verbreitung eines bituminösen Geruches ohne Anzeichen eines Schwefelgehaltes. K. u. S.

oben bereits angeführten gebräuchlicheren führt es noch die Benennungen: aquila alba, aquila mitigata, aquila coelestis, aquila mercurii, draco mitigatus, mercurius loticus, mercurius calomelanicus, manna coelestis, manna metallorum manna mercurii etc.

Man findet das Quecksilberchlorür als Quecksilberhornerz in der Natur, jedoch selten. Es ist krystallisirt, durchsichtig oder durchscheinend und enthält nach Klaproth auch etwas Schwefelsäure. Das reine Quecksilber besteht aus 1 At. Quecksilberchlorür = 1265,8 und 1 At. Chlor = 221,1 oder in 100 Thl. 85,1 Q. und 14,9 Ch.

Man bereitet es, indem man 13 Thl. Quecksilber mit 17 Thl. Quecksilbersublimat zusammenreibt, wobei man das Gemenge befeuchten muß, um die giftigen Wirkung des Staubes zu vermeiden. Sobald das Quecksilber vollkommen getödtet ist, bringt man das Gemenge in einen Kolben und schreitet dann zur Sublimation.

Das gegenwärtig allgemein übliche Verfahren ist ökonomischer. Es gründet sich auf die Wechselzersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyduls durch Kochsalz; es erzeugt sich, wenn man das Gemenge in einem Sublimirgefäß erhitzt, schwefelsaures Natron und Quecksilberchlorür. Die Operation ist ungefähr dieselbe, wie bei der Darstellung des Quecksilbersublimats.

Man kann das Chlorür auch auf nassem Wege durch

ıch Henry dem Sohne (Buchners Repertorium Bd. 15 . 115) besteht dieses Verfahren darin, daß man das lorür verflüchtigt und die Dämpfe im Augenblick ihrer rdichtung in viel Wasserdampf leitet, wodurch sie sehr n zertheilt werden. Man bringt zu dem Ende das Chlor in eine Glasretorte und setzt diese mit einem dreifach bulirten Ballon in Verbindung. Die eine Tubulirung nmunizirt mit einem kleinen Dampfkessel und die andere ıcht man in ein daneben stehendes Gefäß mit kaltem asser. Ist der Apparat aufgestellt und gut lutirt, so erzt man das Wasser und treibt Wasserdämpfe in den Ballı; ist dieser mit Dämpfen angefüllt, so erhitzt man die ·torte, um das Chlorür zu verflüchtigen, und sorgt dafür, ß sich dessen Dämpfe unterwegs nicht im Halse der Retorte rdichten können, weshalb man diesen mit brennenden Kohı umgeben muß. Die Chlorürdämpfe gelangen so in den t Wasserdämpfen angefüllten Ballon und verdichten sich selbst zum feinsten, unfühlbaren Pulver. Dieses Verfahı ist äußerst vortheilhaft, denn außer seinem fein zertheilten stand empfiehlt es sich noch besonders zum medizinischen Geıuch. Sublimirt man nämlich sehr reinen Kalomel, so det sich stets etwas Ätzsublimat, den man durch Aussüßen r Wasser oder Alkohol wegschaffen muß. Nun aber leuchein, daß der in Wasserdampf hineingeleitete Mercurius lcis ganz frei von Ätzsublimat ist. *)

*) Nach Trautwein (s. a. a. O.) bereitet man das Quecksilberchlorür auf folgende Art. Aus 48 Quecksilber und 54 konzentrirter englischer Schwefelsäure wird zuerst in Retorten schwefelsaures Quecksilberoxyd dargestellt. Das erhaltene Quantum reibt man nun mit 28 Thl. Quecksilber und 33 Thl. trocknem Kochsalz zusammen und unterwirft dieses Gemenge der Sublimation in einer eisernen Marinite, auf welche eine porzellanene, in der Mitte durchbohrte Schale gestürzt und auflutirt ist. Auf diese Schale stürzt man eine am Boden durchlöcherte, etwas hohe irdene Büchse, durch welche ein Draht in die Öffnung der Schale gebracht werden kann, um bisweilen die Öffnung, die sich leicht verstopft, wieder herstellen zu können. Das Sublimat legt sich in der Wölbung der Schale an und nur wenig geht davon durch die Öffnung in die irdene Büchse. Man erspart auf diese Weise gläserne Sublimirgefäße und auch Brennmaterial. — Ein anderes fabrikmäßiges Verfahren, welches ein sehr schönes Präparat liefert, besteht darin, daß man ein unter Befeuchten durch Zusammenreiben gefertigtes Gemenge von 10 Thl. Ätzsublimat und 7 Thl. Quecksilber nicht sogleich sublimirt, sondern vorerst in schadhaft gewor-

Quecksilberchlorid.

(Salzsaures Quecksilberoxyd, ätzender Quecksilbersublimat. Lat. Hydrargyrum perchloratum. Hydrargyrum oxydatum muriaticum. Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Mercurius sublimatus corrosivus. Franz. Deutchlorure de mercure. Sublimé corrosif.)

2243. Das Quecksilberchlorid ist glänzend weiß und krystallisirt in dreiseitigen abgeplatteten Säulen. Bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt es; es ist flüchtig und die sich verdichtenden Dämpfe krystallisiren in Nadeln. Es löst sich in 16 Thl. kalten und 5 Thl. warmen Wassers auf, und

---

denen Glasgeräthschaften, etwa in Retorten ohne Hälse im Sandbade so weit erhitzt, daß die graue Masse, ohne zu sublimiren, vollkommen in gelblich weißes Kalomel sich verwandelt und blos sehr weniges überschüssiges Quecksilber mit etwas Ätzsublimat in dem obern Theil des Gefäßes sich sublimirt. Die Retorten werden dann zerschlagen, die graue sublimirte Masse von den gelblich weißen Kuchen vorsichtig getrennt und die letzteren zerrieben, hierauf in Kolben locker eingefüllt und der Sublimation unterworfen. Dieses wird in gewöhnlichen Sandkapellen verrichtet. Die Kolben, deren senkrecht in die Höhe gerichtete Mündungen mit Kreidestöpseln leicht bedeckt sind, werden nur zum vierten Theil angefüllt, aber etwas über die Hälfte im Bade mit Sand umschüttet. Zur Sublimation ist ein heftiger Hitzgrad erforderlich, wobei man nicht außer Acht lassen darf, die sogenannten Kalomelkuchen

rystallisirt daraus beim Wiedererkalten. Die Krystalle enthalten kein Wasser. Im Alkohol ist es noch löslicher, denn n 7 Thl. desselben lösen sich 3 Thl. Ätzsublimat bei gewöhnlicher Temperatur und 6 Thl. in der Siedhitze auf. Auch der Schwefeläther löst dieses Chlorid leicht auf und entzieht es selbst wäßrigen Auflösungen. Die Säuren vermehren seine Löslichkeit im Wasser, ohne daß es dabei verändert wurde. Die Salzsäure bildet damit ein chlorwasserstoffsaures Chlorid. Leitet man überschüssigen Schwefelwasserstoff n eine Chloridauflösung, so bildet sich Schwefelquecksilber; st dagegen kein Überschuß dieses Gases vorhanden, so bildet sich weißes Chlorschwefelquecksilber. Fixe Ätzalkalien fällen aus den Chloridauflösungen Oxydhydrat, wenn sie im Überschusse angewendet werden, ist aber kein Überschuß vorhanden, so fällt ein Oxydchlorid nieder. Ammoniak bildet einen graulich weißen Niederschlag von Ammoniakchlorid, der in überschüssigen Ammoniak wieder auflöslich ist. Die Zinnoxydulsalze zersetzen den Ätzsublimat und fällen metallisches Quecksilber.

Fast alle organischen Substanzen verwandeln den Ätzsublimat nach und nach in Quecksilberchlorür. Man darf deshalb Arzneimittel, welche nebst Ätzsublimat auch organische Körper enthält, nie lange vor dem Gebrauche bereiten. Durch die Gegenwart von Chloralkalimetallen wird diese Reaction vermieden, denn es bilden sich dann Doppelchloride, welche den Ätzsublimat beständiger machen.

Der Ätzsublimat ist, wie schon sein Name andeutet, ein sehr heftiges Gift. Schon in Gaben von einigen Grammen kann es den Tod unter den fürchterlichsten Schmerzen herbeiführen. Orfila zeigte, daß das mit Wasser eingeführte Eiweiß das wirksamste Gegengift ist. Es muß aber so schnell als möglich gegeben werden, wobei man zugleich Erbrechen bewirken und den Stuhlgang durch Klystiren befördern muß.

Der Ätzsublimat besteht aus 1 At. Quecksilber 1265,8 und 2 At. Chlor 442,6 oder in 100 Thl. aus 74,04 Q. und 25,96 Ch.

Man bereitet ihn indem man Kochsalz und schwefelsaures Quecksilberoxyd zusammen erhitzt. Es bildet sich durch den Wechselwirkung beider schwefelsaures Natron und Quecksilberchlorid, welches Letztere durch Sublimation vom Ersteren Ersteren geschieden wird. Die Operation gelingt nicht, wenn man reines Oxydsalz anwendet, das nicht durch schwefelsaures Oxydul verunreinigt ist. Bei der fabrikmäßigen Bereitung des Aetzsublimats muß man jedoch einige Vorsichtsmaaßregeln anwenden; die Robiquet sie genau beschrieben hat.

Um schwefelsaures Quecksilberoxyd darzustellen, bringt man fünf Theile Quecksilber und sechs Theile Schwefelsäure in einen gußeisernen Kessel; man feuert dann langsam und nun zersetzt sich ein Theil der Säure unter Entbindung von schweflichter Säure um das Quecksilber zu oxydiren, der andere verbindet sich mit dem erzeugten Oxyde zu schwefelsaurem Salze, welches als eine dicke Masse zurückbleibt. Die schweflichte Säure erzeugt sich in solcher Masse, daß man den Kessel mit einem Deckel verschließen muß, welcher aber mit einer Oeffnung versehen ist, aus der das Gas mittelst einer Röhre in den Schornstein abgeleitet wird.

Da das so bereitete Salz nur Quecksilberoxyd enthalten darf, so muß man es so lange erhitzen, bis keine schweflichte Säure sich mehr entbindet. Anfangs bildet sich zwar auch schwefelsaures Oxydulsalz, dieß verwandelt sich aber nachher

Tage lang stehen, damit die Stoffe einstweilen auf nder einwirken können. Nach Ablauf dieser Zeit macht Feuer unter den Kessel und trocknet nun die Masse bei nder Hitze aus, wobei man sich gegen Ende der Arbeit den Dämpfen hüten muß.

Man bringt nun das Gemenge in gläserne Kolben mit hem Boden und stellt diese auf ein Sandbad so, daß nur Hals zum Theil aus dem Sande hervorragt. Der Ofen gewöhnlich die Form eines länglichen Vierecks, und kann st bis hundert Kolben aufnehmen; das Sandbad wird halb durch mehrere Feuerheerde geheizt, welche symme- ch an den längeren Seiten des Ofens angebracht sind; die erde haben kleine Schürlöcher und sind mit fußlangen Stäben versehen. Man brennt klein gespaltenes langes z, welches nur mit dem einen Ende auf dem Rost liegt. n kann deshalb die Schürlöcher nicht mit Thurchen ver- eßen, weil die langen Holzstäbe herausragen. Die Luft also freien Zutritt, und das Holz brennt langsam, so dadurch eine weit gelindere und gleichmäßigere Tempe- r erzeugt wird, als wenn der Zug stärker wäre. Das ern hat noch weniger Schwierigkeiten, wenn man Torf nen kann. Erlaubt es die Oertlichkeit nicht, diese Oefen r einem lüftigen Scheppen zu erbauen, so müssen sie we- tens unter einem gut ziehenden Rauchfang oder Schlot- tel errichtet werden. Man thut wohl, wenn man das dbad durch eine nach oben pyramidal zulaufende und n Rohr sich endigende Bretterwand einschließt, um noch iger von den giftigen Dämpfen belastigt zu werden.

Das Schwierigste bei dieser Operation, so wie über- pt bei allen Sublimationen, ist die Regulirung des Feuers, man muß schon ziemlich erfahren darin seyn, wenn alles ngen soll. Sehr wesentlich ist es, das Feuer nur allmah- zu verstärken; man achtet dabei auf die Zeit, denn bei t geleitetem Feuer läßt sich die Stundenzahl bestimmen, lche zur Sublimation erforderlich ist und zu welcher Zeit n die Hitze steigern muß; im entgegengesetzten Fall aber t sich beinahe gar keine Regel angeben.

2243. Chlorwasserstoffsaures Chlorquecksil-
r. (Hydrochlorate de Chlorure de Mercure). Die Salz-
re vereinigt sich mit dem Aetzsublimat und erzeugt damit
hrere Verbindungen. Sie löst schon in der Kälte eine
rachtliche Menge davon auf und krystallisirt merkwürdiger
eise in wenigen Augenblicken in nadelförmigen Massen.
as Wasser zersetzt diese Verbindung zum Theil und macht
e Aetzsublimat wieder frei. Setzt man die krystallisirte
asse unter eine Glocke mit Aetzkalk zugleich, so kann man

Pharmacopoe v. Juch u. Raab S. 273) in Retorten ganz locker, so daß ein Drittel ihres inneren Raumes leer bleibt, setzt diese in Kapellen und umschüttet sie, so weit sie angefüllt sind, mit Sand. Nun wird anfänglich schwaches, später aber etwas stärkeres Feuer gegeben, womit man bis gegen Ende der Arbeit, die in Fabriken 48 Stunden dauert, anhält. Der Aetzsublimat legt sich anfänglich als lockere Masse am obern Theil des Sublimirgefäßes an, wird aber nach und nach, wenn der Feuergrad gehörig getroffen, was viel Übung verlangt, fest und krystallinisch. Der Feuersgrad muß so geleitet werden, daß der Sublimat beinahe zum Schmelzen kommt, doch aber nicht fließt. Von einer gleichförmigen Leitung des Feuers, von dem erforderlichen Grade der Trocke des Gemenges aus Quecksilbervitriol und Kochsalz, dann von dem Umstand, daß dieses Gemenge nur ganz locker, nicht zusammengerüttelt in die Retorten zu liegen komme, hängt die quantitative Ausbeute an Sublimat und das Gelingen des Prozesses ab. Bei zu starkem und raschem Feuer schmilzt das sublimirte Quecksilberchlorid in den Rückstand zurück, welches zusammenbackt, und ist dann mit aller Mühe nicht wieder in die Höhe zu bringen. Das nämliche Zusammensintern des Gemenges kann durch starkes Rütteln beim Einfüllen veranlaßt werden, wodurch dann ebenfalls die gegenseitige Einwirkung gehemmt wird und der Sublimat aus der zusammenhängenden Masse sich nicht vollständig erheben kann. Wenn die Sublimation regelmäßig verlaufen ist, was geübten Arbeitern wohl immer gelingt, liefern 100 Th. Quecksilber 134—136 Th. Sublimat. Der Rückstand in den Retorten bildet dann eine schwach zusammenhangende fast pulvrige Masse; außerdem ist sie kompakt und körnig.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd, so wie das Kochsalz muß vollkommen trocken und von überschüssiger Schwefelsäure möglichst befreit seyn, weil außerdem viel Salzsäure entwickelt und die Arbeit dadurch beschwerlich wird; doch hat auch das Austrocknen seine Grenzen, da gleiche Theile allzuheftig geglühter Quecksilbervitriol und Kochsalz in der Sublimation einen bedeutenden Antheil Quecksilberchlorür liefern, dessen Entstehen man nur durch einen geringen Zusatz von Salpeter verhüten könnte.

Der Quecksilbersublimat wird vorzüglich in der Kattundruckerei als Aetzreservage gebraucht, und mit Tapp aufgedruckt, um an den bedruckten Stellen das Eindringen des Indigo's zu verhüten. Man wendet es außerdem in der Medizin und gegen lästige Insekten wie Wanzen, Motten ꝛc. an, allein bei dieser Anwendung ist die größte Vorsicht zu empfehlen. A. u. C.

sie vollkommen rein von freier Salzsäure erhalten. Sie enthält 1 At. Quecksilberchlorid und 2 Atome Salzsäure, so daß, wenn man sie mit Kali sättigt, man doppelt Chlorquecksilber — Chlorkalium erhält.

Sättigt man die Salzsäure in der Wärme mit Aetzsublimat, so entsteht ein anderes chlorwasserstoffsaures Chlorquecksilber, welches 1 At. Quecksilberchlorid und 1 At. Salzsäure enthält. Wird nun dieses auch mit Kali versetzt, so entsteht vierfach Chlorquecksilber — Chlorkalium.

2244. Der Aetzsublimat verbindet sich leicht mit den Chloralkalimetallen und bildet damit eine Reihe von Doppelchloriden, welche Bonsdorff und Boullay zu gleicher Zeit untersuchten, die aber von dem Ersteren spezieller beschrieben worden sind. Wir führen blos diejenigen darauf, welche wegen ihrer häufigen Entstehung ein besonderes Interesse darbieten.

Chlorquecksilber — Chlorkalium erhält man durch Auflösung eines Atoms Chlorkalium und eines Atoms Quecksilberchlorid in Wasser. Ueberläßt man die Auflösung der freiwilligen Verdampfung, so erhält man schöne rhomboidale gerade Prismen von gelblich grauer Farbe. An der Luft verändern sie sich nicht, im Feuer aber verlieren sie das Wasser und einen Theil des Aetzsublimats, der jedoch nur mit großer Schwierigkeit gänzlich ausgetrieben werden kann. Diese Verbindung besteht aus 1 At. Quecksilberchlorid und

schneeweiß und enthält 4 At. Quecksilberchlorid = 83,2, 1 At. Chlorkalium = 11,5 und 8 At. Wasser = 5,5.

Doppelt-Quecksilberchlorid — Chlornatrium. Zwischen Kochsalz und Aetzsublimat ist dieß die einzige Verbindung, die bis jetzt dargestellt worden. Man fügt zu einer kalt bereiteten gesättigten Kochsalzlösung von Aetzsublimat soviel als diese aufzunehmen vermag. Läßt man diese Auflösung von selbst abdunsten, so erhält man eine nadelförmig krystallisirte Masse, die aus 2 Atom Quecksilberchlorid = 74,3, 1 At. Chlornatrium = 15,9 und 8 At. Wasser = 9,8 besteht.

Aehnliche Verbindungen liefert das Quecksilberchlorid mit Chlorlithium, Chlorbarium und Chlorstrontium; Chlorcalcium und Chlormagnesium verbinden sich in mehreren Verhältnissen damit, die leicht krystallisiren, aber im neutralen Zustande auch sehr leicht wieder zerfließen. Auch mit andern Chlormetallen verbindet sich das Quecksilberchlorid.

2245. Quecksilberoxydchlorid. Wenn man eine verdünnte Auflösung eines Alkali in Aetzsublimatlösung gießt, so bildet sich ein ziegelfarbiger Niederschlag, der aus Chlorquecksilber und Quecksilberoxyd besteht. In den Apotheken bereitet man auf diese Weise mittelst Kalkwasser die Aqua phagedaenica. Durch einen Alkaliüberschuß wird das anfangs erzeugte Oxydchlorid in gelbes Oxydhydrat verwandelt.

Die kohlensauren Alkalien reagiren nach Soubeiran auf eine sehr bemerkenswerthe Weise auf das Quecksilberchlorid. Wird kohlensaures Kali oder Natron im Ueberschusse damit zusammengebracht, so fällt das Quecksilber als Oxydchlorid minder; die Flüssigkeit enthält dann doppelt kohlensaures Alkali und es entbindet sich dabei keine Kohlensäure. Wendet man dagegen überschüssigen Aetzsublimat an, so fällt zwar auch noch Oxydchlorid nieder, es bildet sich aber zugleich doppelt kohlensaures Salz, und ausserdem noch Chlorquecksilber — Chlorkalium.

Man erhält das Oxydchlorid auch, wenn man Chlor auf im Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd reagiren läßt.

Die auf verschiedene Weise gewonnenen Oxychloride sind weder im äussern Ansehen noch ihrer Mischung nach ein-

ander ähnlich; theils sind sie ziegelroth, theils schwarz und letztere sind gewöhnlich reiner, während die ziegelrothen das Oxyd zum Theil blos mechanisch beigemengt enthalten. Das schwarze krystallinische Oxydchlorid wird leicht bereitet, indem man das Oxydhydrat durch Chlor behandelt, oder indem man den Aetzsublimat durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Kali, welches in viel Wasser aufgelöst ist, zersetzt. Das rothe Oxydchlorid enthält nach Soubeiran 1 At. Quecksilberchlorid = 29,4 u. 3 At. Quecksilberoxyd = 70,6.

Einfach Bromquecksilber oder Quecksilberbromür. (Bromure de mercure.)

2246. Es ist dem Kalomel in vieler Hinsicht sehr ähnlich und wird auch analog diesem dargestellt, indem man ein Bromalkalimetall in eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gießt. Es stellt sich diese Verbindung als weißer Niederschlag dar und besteht aus 1 At. Quecksilber = 1265,3 und 1 At. Brom = 489,1 oder enthalt in 100 Th. 72,1 Q. und 27,9 Brom.

Doppelt Bromquecksilber oder Quecksilberbromid. (Bibromure de mercure.)

2247. Kommt Quecksilber mit Brom zusammen, so bildet sich unter Erwärmung Quecksilberbromid. Diese Verbin-

wöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht, sich sogleich in sehr fein zertheiltes metallisches Quecksilber und in Jodid verwandelt, welches letztere sich auflöst. Derselbe Erfolg zeigt sich, jedoch erst bei Erwärmung, mit Chlorwasserstoffsäure und den basischen Chloriden.

Man erhält das grüne Jodür, wenn man eine vollkommen neutrale etwas verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch ein Jodalkalimetall fällt. Hierbei bildet sich aber sehr leicht gelbes Jodquecksilber. Besser ist es daher von Quecksilberchlorür und Jodkalium je 1 At. zu nehmen und beide in kochendes Wasser einzurühren und dann bis zum allmähligen Erkalten zu digeriren. Man gießt dann die Flüssigkeit ab und wenn diese nur Chlorkalium enthält, so ist das Jodquecksilber rein.

Man erhält dieses Jodür auch durch Wechselzersetzung des essigsauren Quecksilberoxyduls und des Jodkaliums, wenn man nämlich von jedem 1 Atom anwendet. Es besteht aus 1 At. Quecksilber = 61,6 u. 1 At. Jod = 38,4.

Anderthalb-Jodquecksilber. (Sesqui-iodure de mercure.)

2249. Es ist gelb und wurde mit dem Jodür häufig verwechselt. Nach Boullay besteht es aus 2 At. Quecksilber = 51,9 u. 3 At. Jod = 48,1 oder aus 1 At. Jodür u. 1 At. Jodid. Es kann sonach als ein salzähnliches Jodmetall betrachtet werden. Man erhält es, wenn Jodkalium in eine saure Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gegossen wird. Der Säureüberschuß macht Jod frei, welches sich mit dem anfänglich bildenden Jodür verbindet und entweder anderthalb- oder doppel-Jodquecksilber erzeugt, je nachdem weniger oder mehr davon frei wird. Wendet man also neutrales Salz an, so ist der Niederschlag grün, ist es etwas sauer, so erhält man einen gelben, und ist es dagegen stark sauer, so erscheint sogar ein rother Niederschlag. Fügt man zu diesen Niederschlägen überschüssiges Jodkalium, so löst sich zuerst das Jod, dann das rothe Jodquecksilber und hierauf das im Anderthalb-Jodquecksilber enthaltene rothe Jodid auf; die

gelbe Verbindung färbt sich grün und endlich wird auch das grüne Jodür in Jodid und Quecksilber zersetzt.

Quecksilberiodid oder Doppelt-Jodquecksilber (Bi-iodure de mercure.)

2250. Diese Verbindung ist leicht darzustellen, wenn man Quecksilber mit überschüssigem Jod zusammenreibt, und die Masse dann mit Alkohol behandelt, um den Jodüberschuß wieder wegzuschaffen. Einfacher noch ist die Bereitung mittelst Zersetzung des Aetzsublimats durch Jodkalium. Gießt man allmählig Jodkalium in Aetzsublimat, so löst sich der anfangs entstehende rothe Niederschlag wieder auf, weil sich dann eine lösliche Verbindung von Chlor- und Jod-Quecksilber bildet. Fügt man etwas mehr Jodkalium hinzu, so erhält man einen blaßrothen, bleibenden Niederschlag, der auch noch eine Verbindung vom Chlorid und Jodid des Quecksilbers ist, aber mehr Jodquecksilber enthält und deshalb unauflöslich ist. Erst durch noch weiteres Zugeben von Jodkalium entsteht ein prächtig rother Niederschlag, der nun ein reines Jodid ist. Gießt man dazu noch mehr Jodkalium, so löst sich der rothe Niederschlag aufs Neue auf und es entsteht eine salzähnliche Verbindung von Jodquecksilber und Jodkalium.

Will man reines rothes Quecksilberjodid [illegible]

:n, die dem Lichte ausgesetzt sich weniger als das Pulver eränderu.

Das rothe Quecksilberiodid wird in der Kattundruckerei im Scharlachdruck angewendet.

2251. Jodwasserstoffsaures Jodquecksilber. Hydriodate d'iodure de mercure.) Das Quecklberiodid löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure auf und :zeugt damit mehrere Verbindungen. In der Wärme bil:t sich damit ein Gemisch von 1 At. Jodquecksilber und At. Jodwasserstoffsäure; beim Erkalten setzt sich daraus ieder ein Theil Jodquecksilber ab und es bleibt dann eine erbindung von 1 At. Jodquecksilber und 4 At. Jodwasseroffsäure in der Auflösung zurück.

2252. Das rothe Quecksilberiodid kann sich mit den ıfischen Jodmetallen vereinigen, und erzeugt mehrere sehr erkwürdige Verbindungen damit, die durch Boullay den ohn genauer untersucht worden sind. Man kennt bereits ei Verbindungen von Jodkalium mit Quecksilberiodid, in elchen sich die Atome des Ersteren zu dem des Letzteren rhalten wie 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3.

2253. Drei ähnliche Verbindungen kennt man bereits ›ischen Jodbarium, Jodstrontium, Jodcalcium, Jodmagnem, Jodzink ꝛc. und Quecksilberiodid.

Das rothe Quecksilberiodid scheint auch mit den Chlorkalimetallen sich verbinden zu können, allein nur in der ärme, denn die entstandenen Verbindungen zerfallen beim kalten wieder. Fünf Theile Chlorkalium lösen in der iedhitze 1 Theil Quecksilberiodid auf.

Der Aetzsublimat löst in der Hitze viel rothes Jodquecksber auf, und wenn die Flüssigkeit damit gesättigt ist, so lt beim Erkalten ein gelber Niederschlag zu Boden, der s gleichviel Atomen Jodid und Chlorid besteht, der aber ld wieder in diese beiden Bestandtheile zerfällt.

Halb-Schwefelquecksilber. Quecksilbermohr. (Hydrargyrum sulphuratum. Protosulfure de mercure.)

2254. Man kennt zwei Quecksilbersulphuride. Das erste ist nicht beständiger als das Quecksilberoxydul. Man erhält es, indem man befeuchteten Schwefel mit Quecksilber zusammenreibt. Es entbindet sich dabei Schwefelwasserstoff, der von dem stets im Schwefel befindlichen Wasserstoff herrührt, und welcher, wenn der Schwefel sich mit Metallen verbindet, frei wird.

Dieses Sulphurid ist schwarz; wird es erhitzt oder dem Lichte ausgesetzt, so geht es in Einfach-Schwefelquecksilber über, indem Quecksilber frei wird. Um es rein darzustellen, fügt man zu einer Quecksilberoxydul-Auflösung Schwefelwasserstoff und erhält dann ein glänzend schwarzes Pulver, welches reines Halbschwefelquecksilber ist. Erhitzt man es, so verwandelt es sich in Quecksilber und Zinnober, wobei sich ebenfalls Spuren von Schwefelwasserstoff zeigen. Preßt man das schwarze, durch Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber bereitete Sulphurid stark, so entläßt es Quecksilberkügelchen und verhält sich sonach wie das Quecksilberoxydul. Es enthält 2 At. Quecksilber = 92,64 und 1 At. Schwefel = 7,36.

rere Körper reduzirt, selbst durch Wasserstoff und Kohle. Auf nassem Wege kann er durch die Alkalien und alkalischen Erden zersetzt werden. Von Säuren wird er nur schwierig angegriffen, denn selbst die Salpetersäure wirkt nicht auf ihn ein; dagegen löst ihn das Königswasser leicht auf. Er entspricht seiner Mischung nach dem Quecksilberoxyde und enthält 1 At. Quecksilber = 86,3 und 1 At. Schwefel = 13,7.

Man bereitet dieses Sulphurid direkte auf trocknem Wege, indem man Schwefel und Quecksilber zusammen erhitzt. Auch auf nassem Wege läßt es sich darstellen, wenn man die Auflösung eines Schwefelalkalimetalls mit Schwefel und Quecksilber erwärmt. Die erste Methode liefert den Zinnober, die zweite den sogenannten Vermillon.

2256. In Holland befolgte man ehedem bei Bereitung des Zinnobers ein Verfahren, welches Ruickert und Payssé genau beschrieben haben. Wahrscheinlich hat dasselbe eine wesentliche Veränderung erlitten.

Man bereitet zuerst den Mineralmohr, indem man 150 Pfd. Schwefel mit 1030 Pfd. reinem Quecksilber mengt. Früher hat man das Gewichtsverhältniß des Schwefels und Quecksilbers vielfach abgeändert, bevor man die Mischung des Zinnobers genau kannte. Nun aber weiß man, daß auf 150 Th. Schwefel 950 Th. Quecksilber erforderlich sind; folglich war das in Holland übliche Mischungsverhältniß nicht gut, indem zuviel Quecksilber genommen wurde. Man erleichtert die Bildung des Quecksilbermohrs sehr, wenn man das Gemenge in einem eisernen flachen und polirten Kessel von einem Fuß Tiefe auf 2½ Fuß Weite gelinde erhitzt. Man muß dabei sorgfältig vermeiden, daß die Temperatur nicht zu hoch steige, denn es würde sich dann der Schwefel und das Quecksilber so rasch miteinander verbinden, daß wegen der großen Masse eine wahre Explosion erfolgte. Bei mäßigem Feuer tritt jedoch dieser nachtheilige Umstand nie ein, weil zwischen der die Verbindung befördernden niedrigen, und der die Explosion hervorrufenden höhern Temperatur ein bedeutender Abstand ist. Man reibt das so bereitete Sulphurid und füllt 30—40 irdene Kolben von ungefähr 24 Unzen Wassergehalt damit. Die Sublimation geschieht dann

mittelst drei großen Töpfen oder Sublimirgefäßen, welche aus Thon und reinem Sand verfertigt sind; man überzieht diese Gefäße vorher mit einer Schichte Kitt und trocknet diesen wohl aus. Hierauf setzt man dieselben auf drei mit eisernen Ringen versehene Oefen, die unter einem feuerfesten Gewölbe stehen. Die Sublimirgefäße können verschieden groß seyn und die Oefen sind so gebaut, daß die Flamme frei zirkulirt, und die Sublimirtöpfe bis zu Zweidritteln ihrer Höhe umgiebt. Die Sublimirgefäße sind zuweilen auch von Gußeisen; gewöhnlich aber bestehen sie aus zwei Theilen, wovon der untere im Feuer stehende aus Thon und der obere aus Gußeisen ist; dieser Aufsatz ist zur Aufnahme des sublimirten Produktes bestimmt und oben mit einer Oeffnung versehen, die mit einer eisernen Platte bedeckt werden kann.

Sind die Sublimirgefäße in die Oefen eingesetzt, so macht man Abends mäßiges Feuer darunter und verstärkt dieß allmählig bis zum Rothglühen. In Amsterdam wendet man Torf als Brennmaterial an. Sobald die Gefäße rothglühen, schüttet man schwarzes Sulphurid hinein und zwar anfangs nur wenig, nachher zwei bis dreimal so viel auf einmal; es hängt dieß von der mehr oder minder starken Entzündung beim Hineingeben des Schwefelquecksilbers ab. Zuweilen erhebt sich die Flamme vier oder selbst sechs Fuß hoch. Sobald sie etwas schwächer erscheint, setzt man

Ist das Gemenge eingetragen, so unterhält man das Feuer und läßt es erst dann wieder ausgehen, wenn alles sublimirt ist. Die Arbeit dauert im Ganzen 36 Stunden. Man erkennt leicht an der Flamme ob das Feuer zu stark oder zu schwach ist, wenn man nämlich den Deckel abhebt; im ersten Fall erhebt sich die Flamme einige Fuß hoch über das Gefäß, im zweiten Fall aber erreicht sie kaum dessen Rand. Der Hitzgrad ist gerade recht, wenn beim Aufheben des Deckels die Flamme ohngefähr 3—4 Zoll hoch aus der Oeffnung hervortritt. Diese Flamme rührt allein von den Quecksilbersulphurid-Dämpfen her, die an der Luft sich entzünden; sie darf nicht mit derjenigen verwechselt werden, welche sich im Moment des Einfüllens zeigt.

In den letzten 36 Stunden rührt man alle viertel oder halbe Stunden die Masse mit einem eisernen Triangel, um die Sublimation zu beschleunigen, wobei die Arbeiter so dreist sind, daß man glauben sollte, sie biegen sich in die Töpfe hinein.

Ist alles erkaltet, so hebt man die Gefäße mit eisernen Zangen heraus. Man findet in jedem Topfe ungefähr 380 Pfd. sublimirten Zinnober; was einem Verluste von ungefähr 10 Prozent entspricht, der unstreitig dem angewandten Quecksilberüberschuß zuzuschreiben ist. Ohne Zweifel würde man diesen Verlust entweder sehr vermindern oder ganz vermeiden können, wenn man das Schwefelquantum etwas steigerte, aber man müßte dann jedenfalls keinen Ueberschuß an Schwefel nehmen, weil dadurch der Schönheit des Zinnobers Eintrag geschieht.

An die eisernen Platten hängt sich gegen das Ende der Operation etwas Zinnober, sie leiden aber dabei keinen Schaden.

Man kann auch kleinere Töpfe anwenden, in einigen Fabriken fassen diese nicht mehr als 100 Pfd. Zinnober.

Der erhaltene Zinnoberkuchen zeigt so viele verschiedene Schichten, als nach und nach Einfüllungen gemacht worden sind. Man sieht gewöhnlich an dem im Handel vorkommenden Kuchen drei Schichten, weil drei Hauptfüllungen bei der Sublimation geschehen.

Zuweilen fügt man dem Mineralmohr anfänglich beim Zusammenreiben 5 Prozent Blei hinzu; es bezweckt dies einen Theil Schwefel zu binden, den man gewöhnlich im Ueberschuß anwendet. Es scheint jedoch diese Zuthat nicht unumgänglich nöthig zu seyn.

Den sublimirten Zinnober mahlt man mit Wasser auf Mühlsteinen. Es ist reines Wasser z. B. Regenwasser dazu erforderlich. Man kann durch Schlämmen verschiedene Qualitäten, und wie behauptet wird, selbst bis 24 Nüancen von Zinnober und Vermillon erhalten. Man bringt den Zinnober in ledernen Beuteln in den Handel. Wenn gleich der so bereitete Zinnober lange und wiederholt gemahlen wird, so gelang es bisher doch nicht, ihn so feurig wie den Chinesischen zu bereiten. Man behauptete, daß durch Uebergießen und Löschen mit etwas Salpetersäure man diesen Zweck erreichen könne. Man bediente sich zu diesem Zwecke auch des Urins, ja selbst des reinen Wassers. Es scheint, daß, wenn diese Farbe längere Zeit dem Einflusse des Wassers ausgesetzt wird, sie an Glanz und Feuer von selbst gewinne. Alle bisher versuchten Mittel haben jedoch nur gezeigt, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den in China angewendeten Bereitungsarten und den seit langer Zeit ausschließlich in Europa üblichen Methoden existire. Seit einigen Jahren jedoch hat man angefangen den Zinnober auf nassem Wege zu bereiten, und dadurch ein Produkt erhalten, welches den

2257. Kirchoff machte zuerst ein Verfahren zur Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege bekannt*). Es scheint

Feuer verstärkt. Nach drei bis vier Stunden schlägt eine Flamme durch die Helmröhre heraus, welche die chemische Verbindung des Quecksilbers mit dem Schwefel und zugleich die anfangende Sublimation ankündigt. Nun wird die den thönernen Helm mit der Vorlage verbindende Röhre durch ein Ansatzrohr verlängert, alle Fugen mit Thon verkittet und das Sublimiren so lange fortgesetzt, bis sein Ende durch ein ununterbrochen erscheinendes, spitziges, röthliches Flämmchen angezeigt wird. Die thönernen Helme werden nun abgenommen, zerschlagen und der Stückzinnober mit einem Messer von Mohranfluge gereinigt. 600 Pfd. Mohr geben im Durchschnitt 560 reinen Stückzinnober und 17 Pfd. Abfälle, die einer neuen Sublimation unterworfen werden müssen. Dieser Stückzinnober wird zerklopft, mit Wasser angemacht und zwischen zwei horizontalen, vom Wasser bewegten, Mühlsteinen gemahlen. Man wiederholt das Mahlen öfters und in Idria sind damit 8 Mahlgänge und eben so viele Menschen beschäftigt. Der gemahlene Zinnober wird in großen Bottichen so lange mit Wasser gewaschen, bis dieses ganz rein abläuft. Soll aus dem Zinnober Vermillon werden, so wird er mit Pottaschenlauge entweder in eisernen Kesseln gekocht oder in Waschbottichen mit der kochenden Lauge übergossen und 24 Stunden lang damit in Berührung gelassen. Nach sorgfältigem Aussüßen, Trocknen, Zerreiben und Sieben wird der Zinnober oder Vermillon in ledernen Beuteln zu 25 Pfd. in den Handel gebracht. Der sorgfältig raffinirte idrianer Vermillon steht nach Scholz in der Farbe dem schönsten Chinesischen nicht nach. Um ihm auch die Eigenschaft des Letztern zu geben, mit Wasser angemacht, beim Filtriren, durch Fließpapier zu gehen, darf man ihn blos mit etwas Gummi, Zucker oder andern schleimigen Substanzen versetzen. — Nach den neuesten Erfahrungen soll ein dem ächten chinesischen ganz gleichkommender Zinnober auf trocknem Wege erhalten werden können, wenn man vor der Sublimation desselben etwa höchstens 1 Prozent Schwefelantimon damit mengt und dann sublimirt. (Ueber die Bereitung des Zinnobers in China s. Buchners Repertorium für die Pharmazie Bd. 37. S. 282.) A. u. E.

*) Die Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege wird nicht allein in Frankreich sondern auch in Deutschland bereits im Großen vorgenommen, und das Produkt ist sehr beliebt, da es ganz dem chinesischen an Schönheit und Feuer gleich kommt. Die Vorschriften von Kirchoff und Brunner eignen sich nicht zur fabrikmäßigen Bereitung wegen ihrer Umständlichkeit. Eine sehr verbesserte Methode gab Martius (S. Kastners Archiv Bd. 10. S. 497.) an. Man befestigt nämlich an den obern Balken des Sägengestells in einer Sägemühle mittelst eines eisernen Reifes ein Kästchen, in welches ein starkes Glas mit einer passenden Mischung von Schwefel, Quecksilber und Schwefelkalium-Auflösung gefüllt, eingepackt ist. Nachdem so 24—36 Stunden lang die Mischung durch die Sägenbewegung tüchtig durcheinandergeschüttelt worden, ist sie in den schönsten Zinnober verwandelt, der ausgewaschen, sogleich sich als feinstes Pulver darstellt. Bei diesem Verfahren tritt nur leider zuweilen der Uebelstand ein, daß die Gläser zerspringen.

wohl keinem Zweifel unterworfen zu seyn, daß der
sche Zinnober auch auf ähnliche Weise fabricirt wird.
ner stellte neuerdings über die Bereitung des Zi
nach Kirchoffs Methode eine Reihe interessanter Ver

Man erhält diesen Zinnober, indem man ang
Quantitäten von Quecksilber, Kali, Schwefel und
auf einander wirken läßt. Zu dem Ende reibt n
Schwefel mit Quecksilber kalt zusammen. Kleine Q
ten erfordern wenigstens eine dreistündige Arbeit,
einigen Pfunden braucht man nicht weniger als ein
zen Tag. Sobald die Masse gleichartig erscheint fü
Aetzlauge hinzu und fährt mit dem Reiben fort. D
menge wird nun in eisernen Gefäßen erhitzt und
beständig umgerührt, später aber nur von Zeit zu Z
Temperatur muß, wo möglich, ohngefähr auf 55°
werden; man giebt nach und nach frisches Wasser
Verhältniß hinzu, als das vorhandene verdampft
einigen Stunden beginnt das anfänglich schwarze
braunroth zu werden, und nun ist besonders vorsich
handlung nöthig, indem man die Temperatur zugl
45° herabstimmt. Sollte die Flüssigkeit eine gallerta
schaffenheit annehmen, so müßte man Wasser hin
Das Gemenge von Schwefel und Quecksilber muß b
eine pulverige Form in der Flüssigkeit beibehalten. D
be wird nun immer röther und erscheint oft plötzli

so muß das Quecksilber, das Kali und der Schwefel
n genommen werden. Nach Brunner wurden auf
ile Quecksilber 400—450 Theile Wasser genommen;
t bei verschiedenen Verhältnissen von Schwefel und
Zinnober, wie folgt:

Schwefel.	Kali.	Erhaltener Zinnober.
114	75	330
115	75	331
120	120	321
150	152	282,5
120	180	245
100	180	244
60	180	142

ie ersten Verhältnisse sind die besten; die letztern, von
ff angegebenen, sind weniger zu empfehlen. Es
ch dabei ein noch nicht genau untersuchtes Doppel-
von Kalium und Quecksilber. Die Theorie dieser
rbildung ist noch nicht ganz klar. Man kann anneh-
ß sich Schwefelkalium und Schwefelquecksilber bilden,
ıach und nach wahrscheinlich wieder zerstört werden,
Maaße als der Sauerstoff der Luft auf das Schwe-
n einwirken kann. Vielleicht bildet sich unterschwef-
:s Quecksilber, welches unter gleichem Einflusse sich
vefelquecksilber und schwefelsaures Kali verwandelt.
hlen hier noch alle die Raktionen auf, durch welche
:r gebildet werden kann. Das Schwefelkalium und
ber liefern Zinnober, aber nicht schönen. Rothes
beroxyd, Kalomel, Mineralturpeth, Hanemanns Mer-
solubilis mit Schwefelkalium oder schwefelwasserstoff-
Ammoniak behandelt, geben gleichfalls Zinnober. Der
e Zinnober ist öfters durch Mennig, Eisenoxyd, Zie-
, Drachenblut und Realgar oder Schwefelarsenik ver-
Die drei ersten Körper lassen sich leicht auffinden,
sie bei starkem Erhitzen des Zinnobers zurückbleiben,
d sich dieser verflüchtigt. Die Mennige reagirt jedoch
:icht auf das Schwefelquecksilber und zersetzt einen
es bleibt dann Schwefelblei zurück. Das Drachen-
im Alkohol auflöslich und kann vom Zinnober durch
ıen Alkohol geschieden werden. Schwieriger ist die

Erkennung des Realgars. Man überzeugt sich von seiner Gegenwart am leichtesten durch den Arsenikgeruch, der sich bei Behandlung des Zinnobers auf der Kohle mit dem Lötrohre, entbindet. Will man aber die Quantität des beigemengten Realgars bestimmen, so schmelzt man das Gemenge mit kohlensaurem Natron und Salpeter in einem Tiegel. Das Quecksilber verflüchtigt sich, der Schwefel wird in schwefelsaures und das Arsenik in arsenikfaures Salz verwandelt. Man löst den Rückstand im Wasser auf, macht ihn durch Salzsäure sauer und fällt dann das Arsenik mittelst Schwefelwasserstoff daraus *).

2258. Der Zinnober ist die einzige Quecksilbermine, welche für die Gewinnung dieses Metalls von Wichtigkeit ist; die übrigen finden sich immer nur in geringer Menge, obschon sie denselben gewöhnlich begleiten. In den Urgebirgen finden sich die Quecksilberminern äußerst selten und in sehr geringer Menge. Alle Quecksilbergruben sind in den Flötzgebirgen und zwar im bituminösen Schiefer, im dichten Kalkstein und selbst im thonigem Gebirge.

Man findet den Zinnober oft in schönen rothen sechsseitigen Säulen krystallisirt; zuweilen aber auch in derben Massen, oder als feiner Staub, womit gangartige Räume im Gebirge ausgekleidet sind. Oefters kommt dieses Erz in bituminösen und thonigen Massen vor, wie in Idria. Bisweilen ist Thonerde, Kupferkies und Schwefelkies damit

vefel aus der gebildeten Schwefelsäure, die durch Baryt :rgeschlagen wird, berechnet. Der unlösliche Rückstand ält Thon, kohlige Substanzen und Schwefel, welchen durch Verpuffen mit überschüssigem Salpeter in schwe- ures Kali verwandelt. Die Auflösung in Königswasser ält nun Kupfer, Eisen und Quecksilber, welche man durch :t näher zu bezeichnende Mittel von einander scheidet.

2259. Chlor-Schwefel-Quecksilber. (Chloro- ıre de mercure.) Leitet man einen Strom Schwefel- erstoff in eine Auflösung von Quecksilbersublimat, so bil- sich anfangs ein weißer Niederschlag. Setzt man diese it länger fort, so färbt sich der Niederschlag schwarz, ist doppelt Schwefelquecksilber. Guibourt und Rose n den weißen Niederschlag untersucht und betrachten ıls eine Verbindung von Quecksilber, Chlor und Schwe- d. h. als ein Chlorquecksilber-Schwefelquecksilber; er be- aus 3 Atomen Quecksilber = 81,80, 2 At. Chlor = 9,53 2 At. Schwefel = 8,67. Man bereitet diese Verbin- auch, indem man schwarzes Schwefelquecksilber noch t mit überschüssigem Aetzsublimat kocht. Die Verwandt- t des Sulfurides zum Chloride ist so stark, daß, wenn einen Ueberschuß von Schwefelquecksilber mit einer ver- ten Auflösung von Aetzsublimat kocht, nichts von letzte- in der Flüssigkeit bleibt.

Brom-Schwefel-Quecksilber. (Brômosulfure de :ure.) Es ist gelblichweiß und zersetzt sich beim Erhitzen in nquecksilber und in Schwefelquecksilber, welche sich nach ıder sublimiren.

Jod-Schwefel-Quecksilber. (Jodosulfure de mercu- Wird das Doppel-Jod-Quecksilber mit Schwefelwasserstoff nmen gebracht, so erhält man einen gelben Niederschlag, n der Hitze sich wieder in rothes Jod-Quecksilber und ıuecksilbersulfurid zersetzt.

Eine ähnliche Verbindung existirt auch zwischen Fluor- ksilber und Schwefelquecksilber.

Selenquecksilber. (Séléniure de mercure.)

2260. Die Selenverbindungen sind den Sulfuriden ganz ähnlich. Das Selen verbindet sich leicht mit dem Quecksilber, und bildet ein metallähnliches, silberweißes Produkt, welches leicht sublimirt und sich in weißen Dendriten verdichtet. Das Selenquecksilber kommt auch als Mineral vor, jedoch selten und mit Seleublei gemengt.

Phosphorquecksilber. (Phosphure de mercure.)

2261. Das Quecksilber und der Phosphor vereinigen sich nicht direkte, dagegen wirkt der Phosphor auf das Quecksilberoxyd bei Anwesenheit des Wassers und in der Kälte. Es erzeugt sich phosphorsaures Quecksilber und Phosphorquecksilber. Letzteres ist eine zähe schwarze Masse, welche sich mit dem Messer schneiden läßt, sehr schmelzbar ist und sich beim Erhitzen wieder in Phosphor und Quecksilber zersetzt. Noch kennt man diesen Körper zu wenig, sowie auch das Produkt, welches durch Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf Aetzsublimat entsteht. Es ist dieses orangegelb und wahrscheinlich Phosphorquecksilber im Maximum; es verdient noch weiter untersucht zu werden, indem es bei mehreren Gelegenheiten sich bildet.

Arsenikquecksilber. (Arséniure de mercure.)

[redacted]

er Davy fand, daß Kali und Natron einfache Oxyde
en, die sich durch die voltaische Säule zersetzen ließen,
achten Berzelius und Pontin ein Gleiches mit dem
oniak, indem sie Ammoniaksalze der Einwirkung eines
anischen Apparates aussetzten, an dessen negativen Pol
Quecksilber brachten. Der Erfolg hätte fast ihre Vor-
etzung, daß das Ammoniak ebenfalls ein Oxyd sey, ge-
fertigt, denn sie erhielten ein festes oder butterähnliches
ukt, welches krystallisationsfähig war, und begabt mit
allglanz ein weit größeres Volum als das angewandte
cksilber hatte. Das Produkt besaß Eigenschaften eines
lgams, allein alle Versuche, daraus das vermeintliche,
Berzelius Ammonium genannte Metall des Am-
aks abzuscheiden, waren vergeblich, denn man erhielt
nur Ammoniak und Wasserstoff. Die Ähnlichkeit dieses
uktes mit einem gewöhnlichen Amalgam ist jedoch so
, daß selbst die gewagtesten Hypothesen dadurch eine
ze finden. Man hat vorzüglich vier Hypothesen über
räthselhafte Natur dieses Körpers aufgestellt.

Gay-Lussac und Thenard betrachten ihn als eine
indung von Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak.
ist die reine Thatsache ohne Hypothese, denn diese Ele-
e findet man bei Zerlegung dieses Körpers.

Man kann ferner annehmen, daß es eine Verbindung
Stickstoff- und Wasserstoff-Quecksilber ist. Da der Ge-
an Stickstoff und Wasserstoff im Verhältniß zum Queck-
r sehr gering ist, so ist leicht begreiflich, daß die Ver-
ung noch metallischen Glanz und andere Eigenschaften
Legirungen besitzen kann, da ja auch der Stahl und das
eisen, die mehr Kohlenstoff und Silicium besitzen, noch
allglanz haben, gleich dem 8 bis 10 Prozent Stickstoff ent-
enden Stickstoffeisen oder Stickstoffkupfer. Seitdem Des-
z die interessanten Erfahrungen über die Verbindungen
Stickstoffs mit den Metallen gemacht hat und man nun
Kohlen- und Kieselverbindungen des Eisens damit ver-
hen kann, so verschwindet das Ausserordentliche ganz,
sonst die Natur und der metallische Glanz dieser Art
Verbindungen darbot.

Ampère betrachtet diese Amalgame als wirkliche Legirungen, allein seiner Ansicht gemäß bildet das sich mit Wasserstoff verbindende Ammoniak ein Metall. Zu dieser Hypothese würde man durch die phlogistische Theorie geführt.

Berzelius neigt sich zu einer andern Ansicht, zu welche er durch die Wirkungen der voltaischen Säule auf die Oxyde geführt wude. Das Wasser zersetzt sich, dessen Wasserstoff reduzirt das Oxyd und das frei gewordene Metall geht an den negativen Pol. Auf gleiche Weise wird es auch in diesem Falle das Wasser zersetzt, der Wasserstoff reduzirte dann seiner Ansicht zufolge den Stickstoff, der ihm als ein Metalloxyd gilt, und das Radikal desselben vereinigte sich dann mit dem Quecksilber und dem Wasserstoffe um das Amalgam zu bilden. Der wesentliche Unterschied bestande also darin, daß das Ammonium von Berzelius ein aus dem Radical des Stickstoffs und dem Wasserstoffe zusammengesetztes Metall wäre. Da diese Hypothesen alle mit den wenigen Thatsachen, welche man von diesen Verbindungen kennt, übereinstimmen, so ist es gleich, welcher man den Vorzug giebt; sehr wichtig aber wäre es, neue und gründliche Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen.

Man erhält das Ammoniumamalgam, wenn man Quecksilber in ein Glasschälchen bringt, mit Ammoniak übergießt und nun den negativen Pol einer sehr starken voltaischen Säule in das Quecksilber taucht. Bald schwillt dieses auf,

Volumen um das zwanzig- bis dreißigfache. Die Volumvermehrung ist noch beträchtlicher, wenn man den negativen Pol einer starken Säule in Kaliumamalgam taucht, das mit einer Salmiaklösung umgeben ist. In diesem Falle schwillt das Volum um das hundertfache an, und man erhält eine glänzende dickliche, ziemlich leichte Substanz, die auf dem Wasser schwimmt und etwas beständiger als die vorige ist, allein dennoch vom Wasser der Luft, den Säuren und dem Quecksilber, je selbst durch Schütteln allein schon zersetzt wird in Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber.

Quecksilberoxyd-Ammoniak. (Ammoniure de mercure).

2264. Man erhält diese Verbindung indem man Quecksilberoxyd-Hydrat mit Ammoniak digerirt. Jenes färbt sich weiß und bildet ein im Wasser unauflösliches Quecksilberammoniak. Nach Guibonrt enthält das Ammoniak in dieser Verbindung genau so viel Wasserstoff um mit dem Sauerstoff des Oxydes Wasser zubilden. Ein heftiger Schlag macht diese Verbindung detoniren; diese Eigenschaft verliert sich aber nach und nach. Heftig erhitzt, verknistert sie; bei langsamer Erhitzung zersetzt sie sich geräuschlos. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Ammoniak in eine Sublimatlösung gießt und nachher mit Aetzkali im Ueberschuß versetzt.

Das Quecksilberammoniak entläßt beim Erhitzen viel Ammoniak; ein Theil dieses Alkali's aber zersetzt sich und bildet Wasser. 100 Th. Quecksilberoxyd gaben 114,7 Th. dieser Verbindung.

Amalgame.

2265. Die Amalgame werden durch die Hitze zersetzt; mehrere sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Im Quecksilber sind sie mehr oder weniger auflöslich; sobald aber dieses damit verunreinigt ist, so zieht es einen Schwanz (2239). Mehrere Amalgame könne krystallisiren. Es folgen hier einige Beobachtungen über das spezifische Gewicht des Bleiamalgams von Kupffer. Sie wurden bei 17° angestellt, wobei das Quecksilber 13,5569 und das Blei 11,35

weg. Die Ergebnisse sind auf den luftleeren Raum berechnet

			gefundene Dichtigkeit.	berechnete Dichtigkeit.	Verhältniß pct.
1 Volum Blei	4 Vol.	Quecksilber	13,158	13,112	1,0035
1 „ „ —	3 —	—	13,040	13,000	1,0030
1 „ „ —	2 —	—	12,865	12,815	1,0039

Daraus ergiebt sich, daß das Amalgam sich zusammenzieht und das Minimum dieser Kontraktion scheint bei der Legirung von 1 Vol. Blei und 3 Vol. Quecksilber statt zu finden. Uebrigens lassen sich aus drei Beobachtungen noch keine sichern Schlüsse in dieser Hinsicht ziehen.

Derselbe Physiker stellte folgende Beobachtungen über das Zinnamalgam an. Das spezifische Gewicht des Zinns wurde bei 17° zu 7,291 und das des Quecksilbers zu 13,559 angenommen und die Resultate auf den luftleeren Raum reduzirt.

			gefundene Dichtigkeit.	berechnete Dichtigkeit.	Verhältniß pct.
3 Atom Zinn	1 Atom	Quecksilber	8,822	8,763	1,006
2 „ —	1 „	— —	9,318	9,266	1,005
1 „ —	1 „	— —	10,345	10,295	1,005
1 Vol. —	1 Vol.	— —	10,473	10,424	1,004
1 Atom —	2 Atom	— —	11,382	11,348	1,003
1 Vol. —	2 Vol.	— —	11,465	11,438	1,003
1 Vol. —	3 Vol.	— —	12,026	11,990	1,002

Quecksilbersalze.

2266. Die Quecksilbersalze sind wegen ihres ausgezeichten Verhaltens leicht zu erkennen. Bringt man ein blau-

---

Quecksilber wird zur sogenannten falschen Vergoldung des Kupfers gebraucht; man kocht nämlich letzteres mit diesem Amalgam, Weinstein und Salzsäure.

Nickel, Kobalt und Mangan verbinden sich nicht mit Quecksilber; auch Eisen nicht bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb man das Quecksilber in Eisen versendet und aufbewahrt; Zwischen glühendem Eisen und Quecksilberdämpfen ist jedoch eine Verbindung möglich.

Blei und Quecksilber. Beide verbinden sich leicht miteinander. besonders wenn das erstere geschmolzen angewendet wird. Zinn und Quecksilber vereinigen sich leicht miteinander. 1 Th. Zinn und 2 Th. Quecksilber geben ein in Würfeln krystallisirendes Amalgam. Das Zinnamalgam findet eine sehr wichtige Anwendung beim Belegen der Spiegel. Es geschieht dieses, indem man Spiegelfolie (aus feinstem Zinn durch Walzen oder Schlagen mit dem Hammer dargestellte Stanniol-Blätter) auf einem mit Stein belegten Tisch ausbreitet und zwar so, daß das Metall über die Spiegelplatte hervorsteht. Nachdem die Stanniolblätter ganz eben gestrichen worden, reibt man zuerst mittelst eines Filzes etwas Quecksilber darauf herum und giest dann dieses Metall in Masse darüber. Hierauf wird die vollkommen gereinigte Spiegelplatte so auf das Amalgam gelegt, daß die vorangehende Kante der breiten Seite der Platte stets unter die Oberfläche des Quecksilbers, aber ohne die Spiegelfolie zu berühren, vorgeschoben wird, um alles Oxyd, Staub und Luft zu entfernen. Ist die Platte gehörig aufgelegt, so wird ein Gewicht aufgesetzt und die Tafel etwas geneigt, damit das überflüssige Quecksilber ablaufen kann; dann bedeckt man die Glasplatte mit Flanell oder Filz und beschwert sie an allen Punkten gehörig mit Gewichten, in welcher Lage man sie 24 Stunden läßt, indem sie blos von Zeit zu Zeit noch mehr (8—10 Gr.) geneigt wird. Man bringt nachher die Spiegelplatten auf hölzerne Ablaufgerüste, so daß die belegte Seite nach oben gekehrt, und so gelegt wird, daß sie an einer Ecke am tiefsten liegt. Nach und nach werden sie ganz senkrecht gestellt, so daß alles Quecksilber ablaufen kann. Für gekrümmte Spiegel wendet man ein Amalgam aus gleichen Theilen Zinn, Blei und Wismuth und dem 9fachen Gewichte Quecksilbers an. Glaskugeln belegt man innerlich durch Herumschwenken eines flüssigen Amalgams von 1 Zinn 1 Blei, 2 Wismuth u. 10 Quecksilber. Man pflegt auch ein Amalgam von 4 Zinn u. 1 Quecksilber in die Kugel zu tragen, diese bis zum Schmelzpunkt des Amalgams zu erwärmen und dann zu schwenken.

Das Belegen der Spiegel ist ein für die Gesundheit nachtheiliges Geschäft, weshalb die Société d'Encouragement etc. in Paris einen Preis auf die Erfindung eines zweckmäßigeren und minder nachtheiligen Verfahrens setzte.

Manche belegte Spiegel bekommen nach einiger Zeit sogenannte Stock- u. Stanniolflecken, die besonders dann häufiger erscheinen, wenn das Zinn nicht rein war, oder die Spiegel feucht hängen. Diese Erscheinung ist einer theilweisen Oxydation zuzuschreiben, die man bisher noch nicht zu verhindern wußte.

kes Kupferblech damit in Berührung, so wird metallisches Quecksilber auf der Oberfläche desselben abgesetzt. Diejenigen, welche im Wasser löslich sind, lösen sich in Salpetersäure auf und durch Kupfer läßt sich dann auch in diesen Auflösungen die Gegenwart des Quecksilbers darthun.

Kocht man ein Quecksilbersalz mit Zinnchlorür in Salzsäure, so wird es zersetzt und das Quecksilber wird als Metall frei, indem es in kleinen Kügelchen erscheint.

Die Oxydulsalze lassen sich leicht von den Oxydsalzen unterscheiden. Von letzteren kennt man sehr viele; es gibt basische, neutrale und saure, so wie auch ammoniakalische Doppelsalze. Die auflöslichen Quecksilberoxydsalze sind farblos, die unauflöslichen entweder auch farblos, oder hellgelb. Alle können schon in mäßiger Hitze sublimirt und zersetzt werden. Die fixen Aetzalkalien fällen diese Salze gelb als Oxydhydrate, das Ammoniak dagegen weiß. Ueberschüssiges Zinnchlorür fällt daraus metallisches Quecksilber. Ueberschüssiger Schwefelwasserstoff schlägt sie schwarz nieder; ebenso die schwefelwasserstoffsauren Alkalien, wenn sie im Ueberschuß genommen werden. Das Cyaneisenkalium fällt

Ein Amalgam von 1 Th. Zinn und 1 Th. gereinigtem Zink mit 2 Th. Quecksilber wird zum Bestreichen der Reibzeuge von Elektrisirmaschinen gebraucht. Nach Kienmayer's Vorschrift verfertigt man dasselbe, indem man Zinn und Zink zuerst zusammenschmelzt, dann ehe sie wieder erkalten mit dem Quecksilber zusammenmischt, und nun das Gemisch in eine [illegible]

sie weiß. Auflösliche Chlormetalle fällen die Oxydsalze nicht, wohl aber die Oxydulsalze und zwar weiß.

Jodkalium erzeugt mit den Oxydsalzen einen scharlachrothen Niederschlag, der in überschüssigem Jodkalium wieder auflöslich ist.

Die Quecksilberoxydulsalze werden durch die fixen Ätzalkalien als schwarzes Oxydulhydrat; auch durch Ammoniak werden sie schwarz gefällt, aber nicht als Oxydul, sondern als eine eigenthümliche Verbindung, die unter dem Namen von Hahnemanns auflöslichem Quecksilber bekannt ist. Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsaure Alkalien bilden schwarze Niederschläge, welche sehr fein zertheiltes Einfach-Schwefelquecksilber sind. Die Salzsäure und die Chloralkalimetalle fallen die Oxydulsalze weiß; der Niederschlag (Quecksilberchlorür) ist in Ammoniak unauflöslich und wird schwarz, wenn er damit in Berührung kommt. Durch Jodkalium werden sie grünlich oder gelb gefällt, der Niederschlag aber zersetzt sich, wenn ein Überschuß des Fällungsmittels hinzukommt, und verwandelt sich in ein graues Pulver (sehr fein zertheiltes Quecksilber) und in rothes Quecksilberjodid, das sich im Jodkalium auflöst. Chromsaures Kali fällt die Oxydsalze ziegelroth, und zwar besonders feurig, wenn die Flüssigkeiten sauer sind.

Die Auflösungen des Quecksilbers in Sauerstoffsäuren verhalten sich gegen Schwefelwasserstoff gerade wie die Quecksilber-Chloride, Bromide und Jodide. Es erzeugen sich nämlich damit weiße Niederschläge, die Verbindungen von Schwefelquecksilber und dem angewandten Salze sind.

Schwefelsaures Quecksilber. (Sulfate de Mercure).

2267. Man kennt mehrere Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Quecksilber. Wird Quecksilber mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte Wassers verdünnt worden, behandelt, so findet sich ein wenig lösliches schwefelsaures Quecksilberoxydul.

Erhitzt man Quecksilber mit einem Ueberschuß von konzentrirter Schwefelsäure, so bildet sich dagegen auflösliches schwefelsaures Quecksilberoxyd, welches sich durch kaltes Wasser in ein basisches fast farbloses Salz zersetzt; kochendes Wasser dagegen erzeugt einen gelben Niederschlag, der als Mineralturpeth bekannt, ebenfalls ein basisches Salz ist.

Erhitzt man das schwefelsaure Oxydsalz mit Wasser und Quecksilber, so wandelt es sich in Oxydulsalz um; mit Ammoniak bildet das schwefelsaure Oxyd ein Doppelsalz.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. (Protonitrate de Mercure.)

2268. Es krystallisirt und wird bereitet, wenn man Quecksilber im Überschusse mit Salpetersäure behandelt. Bringt man das krystallisirte Salz mit kaltem Wasser zusammen, so fällt ein basisches Salz nieder und es bleibt ein saures Salz in Auflösung. Die basische Verbindung ist weiß. Das neutrale Salz ist sehr unbeständig, denn es verwandelt sich leicht in Oxydsalz.

Man wendet das salpetersaure Oxydul als Reagenz für Salzsäure an, und bestimmt dieselbe sogar quantitativ dadurch, indem sich beim Zusammentreten mit salzsauren Salzen oder auflöslichen Chlormetallen ein ganz unauflösliches Quecksilberchlorür erzeugt.

Das neutrale Salz enthält

Donavon will noch zwei andere Verbindungen auf-
unden haben, von denen er die erste durch Behandlung
neutralen Salzes mit kaltem Wasser und die zweite
ch Behandlung desselben Salzes mit heißem Wasser er-
. Wir halten diese Verbindungen aber nur für Ge-
ige der bereits bekannten basischen Salze.

ıhnemanns lösliches Quecksilber. (Mercurius solubilis Hahnemanni.)

Mit diesem Namen bezeichnet man in den Apotheken
en Niederschlag, der durch Zugießen von Ammoniak in
e Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht.
graue zu Boden fallende Verbindung ist ein Doppelsalz.

Am besten bereitet man dasselbe, wenn man reines
peterſaures Oxydul nimmt, es in mit Salpetersäure an-
iuertem Wasser auflöst und dazu eine sehr verdünnte
moniak-Flüssigkeit gießt; es entsteht dann ein schwarz-
uer Niederschlag *). Giebt man mehr Ammoniak hinzu,
zur Bildung dieses Doppelsalzes erforderlich ist, so ver-
ert sich der Niederschlag in ein graues sehr schweres Pul-
, in welchem viel metallisches Quecksilber und etwas
ecksilberoxyd vorhanden ist. Die Flüssigkeit enthält ein
sches Salz von Oxyd und Ammoniak, welches mittelst
vorhandenen Ammoniaküberschusses auflöslich ist. Diese
action ist eine Folge der Einwirkung des Ammoniaks,
ches das Oxydul frei macht; dieses aber ist sehr unbestän-
,' sucht sich in Quecksilberoxyd und Quecksilber zu verwan-
ı, und so entsteht eine in Ammoniak lösliche Verbindung
ı basischem salpetersaurem Quecksilberoxyd und Ammoniak.

Nach Stolze nimmt man 8 Th. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul, übergießt es im fein zerriebenen Zustand mit 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spez. Gew. und 80 Th. siedendem Wasser und setzt der vollkommen klaren Auflösung nach dem Erkalten 4 Th. Aetzammoniak von 0,96 spec. Gew. zu, die vorher mit 8 Th. destill. Wasser verdünnt worden. Der entstehende schwarze Niederschlag beträgt 60 Prozent des angewandten salpetersauren Quecksilberoxyduls; aus der abgegossenen Flüssigkeit schlägt ferner zugesetztes Ammoniak nach 15 Prozent graues Pulver (Mercurius cinereus) nieder.

A. u. G.

tropfenweise in salpetersaures Quecksilberoxy
man einen schwarzgrauen Niederschlag, der ein
tersaures Quecksilberoxydul ist; sobald aber
salpetersaures Ammoniak enthalt, so wird de
allmahlig weiß und ist dann ein bassisches
Ammoniak-Quecksilber. Sonach enthalt das
sche Praparat ein veränderliches Gemenge v
den Salzen; das relative Verhältniß beider
mehr oder minder sauern Beschaffenheit der
Scheidet man das Ammoniaksalz vom bassische
salz, so findet man, daß ersteres besteht aus
berorydul = 92,2, 4 Ammoniak = 1,9 und 1
saure = 5,9, oder 1 At. salpetersaures Ammoni
Quecksilberoxydul.

Salpetersaures Quecksilber. (Deu de mercure.)

2269. Es ist dem Oxydulsalz einigerm
Abgedampft krystallisirt es, allein die erhalte
sind ein bassisches Salz. Dieses Salz wird be
man das Quecksilber mit einem Ueberschusse v
säure kocht. Mit Ammoniak liefert es eine ähnl
weiste Verbindung wie das Oxydulsalz; bis zum
erhitzt, zersetzt es sich in salpetrichte Säure
stoff, indem rothes Oxyd zuruckbleibt.

eberschlag. Wird das krystallisirte salpetersaure Salz mit chsalz und Wasser zusammen gerieben, so erhält man ein auflösliches rothes Pulver und Quecksilberchlorid in der flösung. Dieser Versuch beweist, daß die Krystalle ein sisches Salz sind.

Mengt man Quecksilberchlorid mit salpetersaurem Sil r, so erhält man ein neutrales salpetersaures Quecksilber yd, das jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden nn. Dieses neutrale Salz enthält

1 At. Quecksilberoxyd	= 1365,8	66,85
1 At. Salpetersäure	= 677,0	33,15
	2042,8	100,0

Das krystallisirbare Salz dagegen enthält 2 At. Queck berorxyd = 75,9 1 At. Salpetersäure = 18,9 und 4 At. asser = 5,2

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Auflösung von peter saurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein grauweißer Nie rschlag, der endlich schwarz erscheint, wenn das Gas im Ue rschusse angewendet wird. Durch lange fortgesetztes Aussü n wird jener weiße Niederschlag gelb. In der Hitze zer t er sich: man erhält Quecksilber, etwas Sulphurid, sal richte Dämpfe und Schwefelsäure. Es besteht derselbe 3 2 At. Einfach Schwefelquecksilber = 58,95 und 1 At. sal ersaures Quecksilberoxyd = 41,05.

Diese Verbindung ist besonders deshalb merkwürdig, il sie neutrales wasserfreies salpetersaures Quecksilberoxyd hält, was man bis jetzt noch nicht im isolirten Zustande rstellen konnte.

asisch salpetersaures Quecksilberoxyd und Ammoniak.

Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man das salpeter re Oxydsalz durch Ammoniak fället. Mitscherlich d. J. nd es zusammengesetzt aus 3 At. Quecksilberoxyd = 81,53, At. Ammoniak = 4,68 und 2 At. Salpetersäure = 14,33.

Setzt man bei der Fällung einen Ammoniaküberschuß , so löst sich ein Theil des Niederschlags wieder auf, und t nach einiger Zeit wieder kleine Krystalle ab. Diese

Löslichkeit wird durch einen Zusatz von salpetersaurem Ammoniak noch bedeutend vermehrt. Dampft man das Ammoniak ab, so setzen sich gelbliche Krystalle ab, welche sehr wenig löslich sind; sie enthalten 2 At. Quecksilberoxyd = 75,2 4 At. Ammoniak = 5,80 und 1 At. Salpetersäure = 18,1 oder 1 At. salpetersaures Ammonik u. 2 At. Quecksilberoxyd.

Chromsaures Quecksilberoxydul. (Chromate de protoxide de mercure.)

2270. Man bereitet dieses Salz mittelst Wechselzersetzung des chromsauren Kali's durch salpeters. Quecksilberoxydul; der Niederschlag ist orangeroth und sehr feurig, wenn die Auflösung sauer war, allein in diesem Falle bleibt auch immer etwas chromsaures Quecksilber aufgelöst. Im Wasser ist dieses Salz unauflöslich, auflöslich dagegen in Säuren. Man bereitet es Behufs der Darstellung des reinen Chromoxyduls. (2104).

Analyse Quecksilberhaltiger Körper.

2271. Das Quecksilber läßt sich seiner Flüchtigkeit wegen und weil es sich leicht aus seinen Verbindungen reduciren läßt, ziemlich einfach quantitativ bestimmen. Es verflüchtet sich bei der trocknen Destillation zu einem grauen Pulver, das sich hoch in metallisch glänzende Kügelchen [illegible]

allisch aus seinen Auflösungen scheidet. Ist der quecksilberhaltige Körper aufgelöst, so kocht man die Auflösung mit Zinnchlorür und Salzsäure. Es bildet sich dann ein grauer Niederschlag, der sich zu flüssigem Quecksilber vereinigt.

Sollte man auf diese Weise zugleich auch ein anderes Metall fällen, so darf man nur den Niederschlag nachher einer einfachen Destillation unterwerfen.

Hat man Quecksilberoxydulhaltige Körper zu untersuchen, so darf man nur die Auflösung mittelst Kochsalz fällen, wodurch man das Quecksilber als unlösliches Chlorür erhält. Hierbei muß man aber einen Ueberschuß von Kochsalz vermeiden, denn es könnte dadurch leicht das Chlorür zum Theil wieder zersetzt werden, denn dieses wird durch gleichzeitige Einwirkung der Chloralkalimetalle und der Salzsäure in Quecksilber und Aetzsublimat verwandelt. Vermeidet man daher die zu einem solchen Fehler führende Ursache, so ist das Verfahren sehr genau. Das erhaltene Chlorür ist wasserfrei und darf nur bei 100° getrocknet werden, ehe man es wägt.

Die Probe der Quecksilberminern auf trocknem Wege ist nicht der geringsten Schwierigkeit unterworfen. Entweder enthalten diese das Quecksilber metallisch oder als Sulphuret. Im ersten Falle unterwirft man die Mineralien einer einfachen Destillation, im zweiten Fall aber fügt man Metalle oder kohlensaure Alkalien hinzu, um das Metall zu reduziren.

Man nimmt die Destillation in einer gläsernen beschlagenen oder auch thönernen Retorte mit langem Halse vor. Das zu prüfende Mineral wird gewogen und nun heftig erhitzt. Ist alles ausgetrieben, so schneidet man den Retortenhals ab, wägt ihn und nimmt das Quecksilber heraus. Um das Gewicht des Letztern zu erhalten, wägt man den leeren Hals zurück. Man kann auch an die Retortenmündung eine Vorlage bringen, und jenen ins Wasser tauchen. Befestigt man zugleich an den Hals ein leinenes Säckchen, so sammelt sich das Quecksilber darin.

Hat man Quecksilbersulphuride zu probiren, so schlägt man kohlensaure Alkalien, Aetzkalk oder Eisen zu. Auch durch

Kohle läßt sich das Schwefelquecksilber zersetzen; man wendet dieses Verfahren im Großen an. Mit Eisen geht die Zersetzung schon bei mäßiger Erhitzung vor sich. Es sind wenigstens 25 Prozent von diesem Metall nöthig, besser ist es immerhin die Quantität noch zu erhöhen. Man wendet am besten feine Eisenfeilspäne an, indem man ausserdem zu lange feuern müßte; es bleibt Schwefeleisen als Rückstand und das Quecksilber destillirt über. Wendet man Kalk an, so nimmt man 25 Th. auf 100 Th. Schwefelquecksilber und 12—15 Prozent Kohle. Hierbei bleibt Schwefelcalcium als Rückstand.

Will man ein Mineral auf seinen Zinnobergehalt probiren, so destillirt man es ohne Zuschlag in einer thönernen Retorte. Wird stark gefeuert, so sublimirt der Zinnober und verdichtet sich im Halse, der dann abgeschnitten und gewogen wird. Zuweilen erhält man auch metallisches Quecksilber, wenn das Mineral bituminös war.

Zusatz zu Anmerk. S. 579.

Prof. Wehrle zeigte neuerlichst, daß Zinnober, der mit 1 Proz. Kermes antimon vermengt und sublimirt wird, nach dem Zerreiben und Schlämmen hell roth erscheint, aber durch sorgfältiges Digeriren zuerst mit Schwefelkaliumlauge und dann mit Salzsäure, dem schönsten chinesischen Zinnober nicht nur gleichkommt, sondern sogar noch an Schönheit der Farbe übertreffe. Wird der so zubereitete Zinnober mit Wasser, das 1/4 Proz. Galleerte aufgelöst enthält, angemacht und aufgetrocknet, so hat er auch alle übrigen Eigenschaften des chinesischen Zinnobers. (Magazin

Capitel XXI.

ilber. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Silber.

Syn. Lat. Argentum; Luna. Franz. Argent.

2272. Das Silber gehört zu den am längsten be-
nten Metallen; es ist glänzend weiß und nimmt eine sehr
ne Politur an. Seiner Härte nach steht es zwischen
pfer und Gold; hinsichtlich seiner Dehnbarkeit steht es
n Golde nach. Durch öfter wiederholtes Drücken oder
lagen verliert es seine Zähigkeit und muß zur Wieder-
ngung derselben ausgeglüht werden. Sein spec. Gewicht
iirt zwischen 10,4 und 10,61 je nachdem es gegossen oder
hlagen ist. Es schmilzt bei ungefähr 20° Wedgw. und
flüchtigt sich bei höheren Hitzgraden etwas, jedoch nur
ferst wenig. Schmilzt man es in offenen Tiegeln, so ver-
htigt es sich zum Theil, denn man findet nachher im Ruße
das davon. Vor dem Newmann'schen Knallgebläse ge-
molzen verbreitet es grüne Dämpfe, die, wie es scheint,
ch Silberoxyd enthalten. In verschlossenen Gefäßen subli-
rt sich das Silber sehr merklich. Kann es nach dem
hmelzen langsam erkalten, so krystallisirt es; gießt man,
chdem es halb erstarrt ist, die noch flüssige Masse ab, so
det man im Rückstande vierseitige Pyramiden. Das Sil-
r hat nur eine Oxydationsstufe, es scheint aber noch auf-
dem ein Unteroxyd zu existiren. Es oxydirt sich nur sehr
wierig, und wenn das polirte glänzende Silber, einige
it der Luft ausgesetzt, matt und schmutzig wird, so rührt

dieß von einer feinen Haut Schwefelsilber her, die sich bildet, wenn Schwefelwasserstoff damit in Berührung kommt.

Das geschmolzene Silber absorbirt Sauerstoff, giebt ihn aber beim Erkalten wieder ab. Gießt man noch flüssiges Silber ins Wasser, so entbindet sich Sauerstoff. Ist es mit etwas Kupfer legirt so verliert es diese Eigenschaft.

In keiner Temperatur zersetzt das Silber das Wasser. Die oxydirenden Säuren z. B. die Salpetersäure oxydiren es; hierbei entbindet sich salpetrichtes Gas. Ist die Säure konzentrirt, so ist die Reaction ungemein heftig. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; die konzentrirte Säure aber löst dieses Metall unter Entbindung von schweflichter Säure auf. Die Phosphorsäure greift es nicht an; dagegen löst es die Arsenikſäure auf, indem sie sich in arsenichte Saure verwandelt. Die konzentrirte kochende Salzsäure greift das Silber etwas an. Das Königswasser verwandelt es schnell in Chlorsilber. Ein Gemenge von Salzsäure und Arsenikſäure wirkt sehr lebhaft auf das Silber ein: es bildet sich Chlorsilber und metallisches Arsenik wird frei. Die Pflanzensäuren greifen das Silber nicht an.

Die Alkalien wirken nur äusserst schwach auf das Silber ein; schmelzt man aber Aetzkali in einem Silbertiegel, so nimmt es Silberoxyd und metallische Silbertheilchen auf, allein nur sehr wenig. Von Bleioxyd, Kupferoxyd und Manganoxyd wird es angegriffen. Der Schwefel verbindet

Ausser den genannten Silberminern kennt man noch
s Silberamalgam, Graugültigerz, Silberhornerz, Tellur-
er, Jodsilber, Selensilber, Schrifttellur, das Doppelsul-
rid von Schwefel und Kupfer, den silberhaltigen Bleiglanz,
che sämmtlich zur Gewinnung des Silbers dienen.

Das gediegene Wismuth, Arsenik und Quecksilber sind
eilen auch silberhaltig. Man findet oft Silber in dem
haltigen Thon, der Kobalt und Nickel enthält.

Zusatz zu §. 2272.

Will man chemisch-reines Silber darstellen, so muß man stets
es ausgewaschenes Chlorsilber entweder mit Potasche oder mit Aetz-
reduziren. Die Fälle, wo man chemisch-reines Silber braucht
men jedoch selten vor, und man kann sich zu den meisten Zwecken,
feinem Silber begnügen, was man auf nassem oder auf trocknem
ge darstellt. Wir erwähnen hier nur der im Kleinen üblichen Me-
den, da das eigentliche metallurgische Verfahren erst im folgenden
nde beschrieben wird.

Zur Darstellung eines reinen Silbers werden gewöhnlich Legi-
gen desselben mit anderen Metallen, wie z. B. mit Kupfer oder mit
ld angewendet. Man löst diese Legirungen in Salpetersäure auf
fällt sie entweder mit Kochsalz oder mit Kupfer. Im ersteren
le erhält man Hornsilber, das auf die unter §. 2274 näher beschriebene
ise reduzirt wird und chemisch-reines Silber liefert, wenn der Nie-
schlag vorher gehörig ausgewaschen worden, so daß er nicht durch
pfersalz verunreinigt ist. Fället man mit Kupfer, so kann das ge-
te metallische Silber Spuren von Kupfer enthalten, die jedoch bei
meisten Anwendung des Silbers nicht in Betracht kommen. Selbst
Blattsilber wird dieses von den Goldschlägern verarbeitet. Schmelzt
n das gefällte Silber mit etwas Salpeter zusammen, so kann auch
s Kupfer weggeschafft werden.

Das Silber wird zu den mannigfaltigsten Zwecken angewendet.
werden daraus Geräthe aller Art, wie Löffel, Messer- und Gabel-
te, Schüsseln, Teller, Thee- und Kaffekannen, Becher ꝛc. verfertigt.
wird zu Draht und Blattsilber verarbeitet; kupferne Geräthschaften
rden damit versilbert, die als plattirte Waaren in den Handel kommen;
ner zu Münzen gebraucht. In chemischen und pharmaceutischen Labo-
orien wird es zu Gefäßen verwendet, die zur Darstellung mancher
äparate z. B. des Aetzkali's unentbehrlich sind. Hierzu ist jedoch che-

misch reines Silber erforderlich. Zu feinen Gewichten wendet man Silber an, da Messinggewichte sich zu leicht oxydiren und dann unrichtig werden. Zur Versilberung von Holz und Metallen, zur Porzellan- und Glasmalerei wird ebenfalls viel Silber verwendet. Ferner wird dieses Metall mit Stahl legirt (§. 1700) und liefert dann Stahl von trefflicher Qualität; mit Nickel legirt, liefert es ein sehr dehnbares festes Metallgemisch, welches viel weißer als das mit gleichen Mengen Kupfer legirte Silber ist. Die bekanntesten Silberpräparate sind das Knallsilber und das salpetersaure Silber.

Zu Münzen und Geräthen wird das Silber stets mit Kupfer und zwar in veränderlichen Verhältnissen legirt, so daß in einer Mark von 16 Loth 1, 2, 3, 4 ꝛc. Loth Kupfer enthalten sind; diese Legirungen werden dann mit dem Namen 15, 14, 13, 12 ꝛc. löthiges Silber bezeichnet. Diese Versetzung mit Kupfer hat theils den Zweck, eine wohlfeilere, theils besonders eine härtere, der Abnutzung leichter widerstehende Legirung herzustellen. Das zu Geräthen verarbeitete Silber hat gewöhnlich nicht unter 12 und nicht über 14 Loth feines Silber in der Mark. In jedem Lande bestehen besondere Verordnungen hierüber, und der Staat führt selbst die Kontrolle darüber durch besonders dazu angestellte Beamte welche die Silberarbeiten, ehe sie in den Handel kommen, auf ihren Feinsilbergehalt probiren, und durch aufgedrückte Stempel (Silberprobe) den vorschriftsmäßigen Gehalt garantiren. Den verschiedenartigsten Gehalt findet man dagegen in den Silbermünzen; man münzt nämlich 2 bis 15löthiges Silber aus. Das Münzen beruht theils auf chemischen, theils auf mechanischen Operationen. Die erstern, die hier einer besonderen Erwähnung verdienen, sind: 1) das Legiren des Silbers mit Kupfer; 2) das Probiren der dargestellten Legirungen;

Die Versilberung verschiedenartiger Waare aus Metall, Holz ꝛc. ist sehr verschieden. Man unterscheidet chemische und mechanische Versilberung; erstere beruht auf der chemischen Verbindung des Silbers mit den zu versilbernden Körpern; die zweite besteht nur in der mechanischen Auflegung und bloßen Adhäsion des Silbers, und zwar gewöhnlich nur auf Holz, Papier, Gyps ꝛc.

Die chemische Versilberung zerfällt wieder in die heiße und kalte, die erstere geschieht meistens nur auf Kupfer, Messing, Tomback und Bronze, und besteht darin: daß man die chemisch oder mechanisch sorgfältig gereinigte Metalloberfläche mit einem nicht zu weichen Silberamalgam überzieht, und dann den damit bedeckten Metallgegenstand unter einem gut ziehenden Kamin bis zur vollständigen Verdampfung des Quecksilbers erhitzt. Das so versilberte Metall wird dann in Weinsteinwasser weiß gesotten und nöthigenfalls polirt. Ist die Silberdecke nicht stark genug, so wiederholt man dasselbe Verfahren öfter. Soll der Silberüberzug noch stärker werden, so plattirt man das Metall. Zu dem Ende belegt man 4 Zoll dicke, gereinigte und polirte Kupferstäbe mit einer ungefähr 1/3 Zoll dicken Silberplatte entweder nur auf einer Seite oder ringsherum, je nachdem das Kupfer nur auf einer oder auf beiden Seiten plattirt werden soll. Im starken Feuer schmelzt man beide Metalle aneinander und walzt hierauf die Stäbe weiter zu Blech aus, um diesem dann jede beliebige Form geben zu können. Ganz ähnlich werden auch die weißen lyonischen Waaren versilbert. Es ist dieß die rauhe Versilberung und besteht darin, daß man eine runde Kupferstange von 1—1 1/2 Zoll Dicke zuerst reinigt (mit Bimsstein abschleift) und dann mit einem scharfen sägeförmigen Instrument der ganzen Oberfläche nach aufreißt. Die rauh gerissene Fläche wird hierauf mit dickem Blattsilber belegt, dieses mit dem Polirstahl oder Stein fest angerieben und nun bis zum Aneinanderschmelzen beider Metalle erhitzt. Der versilberte Kupferdraht, wird dann weiter zu feinerem Draht gezogen oder glatt gewalzt. Eiserne Waaren werden vorher verzinnt, weil sie die Silberplattirung nicht geradezu annehmen würden. Aus demselben Grunde müssen Eisenwaaren, die man mit Amalgam versilbern will, vorher mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer mit etwas Säureüberschuß überpinselt werden. Der sich bildende Kupferüberzug vermittelt dann die Verbindung des Silbers mit dem Eisen. Eine wohlfeilere aber schwächere Versilberung besteht darin, daß man ein Gemenge von 1 Th. durch Kupfer gefälltes Silber, 1 Th. reinen Salmiak 1 Th. Kochsalz, 1 Th. Zinkvitriol, 1 Th. Glasgalle und 1/16 Th. Aetzsublimat fein reibt, mit Wasser zu einem Brei anrührt,

und damit das blanke Kupfer überzieht, ausglüht und dann weiß sie-det. Man wiederholt dieß Verfahren so oft bis die Versilberung stark genug ist. Die kalte Versilberung ist minder dauerhaft. Man er-zeugt sie: 1) wenn man das gereinigte Kupfer mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilber bestreicht, wodurch dieses sich mit einer dünnen Quecksilberhaut überzieht, und hierauf in eine Auflösung von salpetersaurem Silber eintaucht. Es bildet sich nun ein Silber-amalgam, welches man ausglüht; 2) eine noch minder dauerhafte Ver-silberung erhält man, wenn man das gereinigte Kupfer, Messing oder Bronze bis zum Erscheinen einer schönen Silberfarbe mit einem Pulver reibt, das entweder aus 1 Th. Silberpulver, 1 Th. Alaun und 6 Th. Weinstein, oder aus 3 Th. geschlämmter Kreide und 1 Th. salpetersau-res Silber oder aus 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. geschlämmter Kreide und 1 Th. Weinstein zusammengesetzt ist. Gewöhnlich befeuchtet man das Pulver mit etwas Salzwasser. Diese matte Versilberung wird gewöhnlich in physikalischen und mathematischen Instrumenten in Anwendung gebracht.

Der Silbersud oder die nasse Versilberung besteht darin, daß man 1 1/2 Th. Hornsilber mit 4 Th. gereinigtem Weinstein und 4 Th. Kochsalz zusammen mengt, das zu versilbernde Metall mit Sal-petersäure rein beizt, hierauf in die kochende Auflösung jenes Gemenges bringt, und eine Viertelstunde lang darin läßt. Man kocht hierzu emaillirte eiserne Kessel.

Glas und Email versilbert man durch Auflegen von Blattsilber, das man fest anreibt und dann im Feuer anschmelzt und polirt.

Porzellan und glasirte Thonwaare wird versilbert, wenn man dieselben mit feinem Silberpulver, welches mit Spik- oder Terpentinöl [illegible] [illegible]

mit Baumwolle fest andrückt und dann trocknen läßt. Diese Versilberung ist zwar matt, aber ziemlich haltbar; sie widersteht der Einwirkung der Witterung gut und läßt sich dann behutsam waschen.

Die Leim- oder Glanzversilberung, welche man gewöhnlich auf Holz, Pappe ꝛc. anwendet, die aber kein Wasser verträgt und überhaupt sehr schwach haftet, allein schön aussieht, ist folgende: man tränkt das Holz einigemal mit siedendem Pergamentleimwasser, überstreicht es dann mit einem Gemenge von Kreide oder Spanischweiß und Leimwasser und schleift diesen Anstrich nach dem Trocknen mit Schachtelhalmen ab. Hierauf wird es wiederholt mit schwachen Leimwasser überpinselt, und nach dem Trocknen mittelst eines mit Leinwand umwundenen Holzstäbchens polirt und geglättet. Nun wird der sogenannte Grund aufgestrichen, der aus fein geriebenem weißen Bolus, Bleiweiß, Leimwasser und etwas weißem Wachs besteht. Ist dieser getrocknet, so bestreicht man ihn mit starkem Weingeist, legt nun das Blattsilber darauf und drückt es mit Baumwolle gleichförmig an. Nach 24 Stunden adhärirt das Silber fest und kann dann mit einem Achatstein polirt werden. A. u. E.

(Ueber Versilberung s. Schubarths Elemente Bd. I. 2te Abth. S. 396 und Meißner Handbuch der allg. u. technischen Chemie Bd 4. S. 943.)

Silberoxyd.

lat. Argentum oxydatum. Franz. Oxide d'argent.

2273. Das Silberoxyd ist olivengrün, geschmacklos und merklich im Wasser auflöslich. Erhitzt man es, so wird es noch vor dem Rothglühen vollkommen reduzirt. Es ist eine starke Basis, welche sich mit allen Säuren verbindet und neutrale, ja selbst basisch reagirende Salze bildet. Das Silberoxyd besteht aus

1 At. Silber	1351,6	93,11
1 At. Sauerstoff	100,0	6,89
	1451,6	100,0

Wird dieses Oxyd längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so wird es schwarz und reduzirt sich. Mit den fixen Aetzalkalien verbindet es sich nicht, löst sich aber in Aetzammoniak auf; durch alle brennbaren Körper und durch die meisten Metalle wird es reduzirt. Da es sich so leicht im Lichte zersetzt, so läßt es sich nur sehr schwierig rein darstellen. Das Silber wird durch gewisse Oxyde oxydirt; besonders

Das Silberoxyd bildet mit Wasser ein
ches man bei Fällung eines Silbersalzes mittel
hält. Es zersetzt sich dasselbe äusserst leicht un
zugleich sein Wasser und seinen Sauerstoff.
ber das reine Oxyd darstellen, so muß man
verfahren: man wäscht es sorgfältig aus und
gelinde, damit sich nur das Wasser verflüchtige

Chlorsilber. (Hornsilber. Chlorure

2274. Das auf nassem Wege dargestellte
weiß, flockig und sehr schwer; dem Sonnenlic
schon dem gewöhnlichen Tageslichte ausgese
violet durch theilweise Reduktion. Es enthin
indem sich etwas etwas Unterchlorid bildet. B
ses Chlorid mit Ammoniak zusammen, so verw
in gewöhnliches Chlorsilber, welches sich auflöst
fein zertheiltes Metall, das als Rückstand blei
lysen sollte man glauben, daß diese Veränder
rides einen Irrthum bei der quantitativen Be
Silbers veranlassen könnte, allein man hat
daß selbst von stark gefärbtem Chloride das
äusserst wenig Metall zurückläßt, daß dies de
der Analysen keinen merklichen Eintrag thut.

Das Silberchlorid ist im Wasser und in
mit Ausnahme der Salzsäure unauflöslich

sich schneiden läßt und von den Alten **Hornsilber** genannt wurde. Es sintert im geschmolzenen Zustande gerne durch die Thontiegel und verdampft beim Gluhen in offenen Gefäßen.

Die reine Kohle reduzirt dieses Chlorid nicht; dagegen wird es vom Wasserstoff leicht in Metall verwandelt und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn dieses Gas im Momente, wo es frei wird, damit in Berührung kommt. Die Kohle kann es ebenfalls reduziren, wenn zugleich Wasserdämpfe mitwirken; es bildet sich dann Salzsäure und das Silber bleibt als reduzirtes Metall zurück. Gewohnliche Kohle reduzirt zuweilen auch schon das Chlorid, allein nur wenn sie Wasserstoff enthält.

Viele Metalle reduziren das Chlorsilber; die fixen ätzenden und kohlensauren Alkalien zersetzen es auf trocknem Wege.

Selbst im geschmolzenen Zustande löst sich dieses Chlorid noch in Ammoniak auf; besonders schnell aber, wenn es noch hydratisch ist. Die Auflösung ist farblos und der Luft ausgesetzt, krystallisirt das Chlorsilber in farblosen durchsichtigen Prismen. Dampft man die Auflösung dagegen kochend ab, so bildet sich Knallsilber in opalisirenden Schuppen. Sättigt man das Ammoniak durch eine Säure, so fällt Chlorsilber wieder nieder.

Das Chlorsilber löst sich auch auf nassem Wege in den unterschweflichtsauren Salzen auf und bildet Doppelsalze damit.

Es löst sich ferner in den Chloralkalimetallen auf und bildet damit Doppelchloride, die man aber noch wenig kennt. Man hat bei Analysen darauf Rücksicht zu nehmen; da aber diese Doppelchloride durch Wasser zersetzt werden, besonders aber durch ein mit Salpetersäure angesäuertes Wasser, so muß man das Silber stets aus verdünnten sauren Auflösungen durch Kochsalz fällen. Das Chlorsilber enthält 1 At. Silber = 1351,6 und 2 At. Chlor = 442,6 oder in 100 Th. 75,33 S. u. 24,67 Ch.

Um das Hornsilber zu reduziren, schmelzt man es gewöhnlich mit kohlensaurem Kali. Vorher muß es wohl ge-

trocknet werden, und dann erst kann man es im Tiegel mit Pottasche schmelzen; es findet sich nachher theils als Korn, theils als feine Körner am Tiegel hängend, reduzirt. Man mischt beide Körper vorher innig, denn unterläßt man dies so kann ein Theil des Silberchlorides durch den Tiegel gehen. Um jedoch allen möglichen Verlust zu vermeiden reibt man die Tiegel vorher mit Oel und bestäubt sie mit kohlensaurem Natron, bevor man das Gemenge einträgt.

Im Großen reduzirt man das Chlorsilber durch Aetzkalk oder durch die Hälfte seines Gewichtes kohlensauren Kalk.

Man kann ungefähr 20 Prozent Kalk und 4 Prozent Kohle anwenden; letztere ist nicht unumgänglich nothwendig, die Reduction wird nur dadurch beschleunigt. Man mischt das trockne Chlorsilber mit frischgebranntem Kalke zusammen und schmelzt es dann; das sich bildende Chlorcalcium schmilzt sehr leicht und fließt ohne aufzuschäumen. Es bleibt bei diesem Verfahren kein Silber weder in der Masse noch an dem Tiegel hängen *).

Das Chlorsilber wird auch durch Zink und durch Wasserstoff im Augenblick der Entbindung desselben reduzirt. Zu dem Ende bringt man gefälltes Zink mit dem Hornsilber in schwefelsaures Wasser. Das Zink löst sich auf und es bleibt das Silber dann sehr rein metallisch zurück. Statt Zink kann man auch Eisen nehmen, und man braucht selbst nicht einmal

Das Chlorsilber kommt häufig in den Silbergruben auch findet man es im eisenhaltigen Tone eingesprengt. rystallisirt in Würfeln uud ist als Silberhornerz be- t. Seine Mischung ist genau wie die des künstlich dar- lten; man analysirt es mittelst Ammoniak, das das rid von den erdigen Theilen in der Wärme leicht scheidet. ammoniakalische Auflösung wird dann durch Salpeter- re gefällt. Man kann auch das silberhaltige Mineral schwarzem Fluß schmelzen. Der nasse Weg verdient den Vorzug.

Man gebraucht das Chlorsilber zur Darstellung eines sch reinen Silbers und zur kalten Versilberung.

Bromsilber. (Bromure d'argent.)

2275. Es gleicht dem Chlorsilber vollkommen und ist dieses unauflöslich, schmelzbar, zersetzt sich im Feuer und wird auch von Ammoniak aufgelöst. Es bildet bei der Fällung einen käsigen Niederschlag, der aber ich ist und deshalb leicht vom Chlorsilber unterschieden en kann, wenn man beide neben einander stellt. Die oefelsäure wirkt selbst in der Siedhitze kaum darauf ein; so die Salpetersäure. Dieses Bromid enthält 1 Atom er = 1351,6 u. 2 At. Brom = 978,3 oder in 100 Th. 5. u. 42 Br.

Da das Chlor, Jod und Brom öfters miteinander vor- nen, so wollen wir hier eine bei Analysen anwendbare idungsmethode beschreiben. Man fällt die Auflösungen, elchen sich die Stoffe befinden, mit Silberauflösung, den Niederschlag, der Chlor- Brom- und Jodsilber ent- wohl aus und behandelt ihn mit Ammoniak, der die n beiden auflöst und das letzte zurückläßt. Aus der Auf- ig fällt man das Chlor- und Bromsilber wieder durch peter säure, süßt diese aus, trocknet und wägt sie. Hier- wird das Gemenge durch Wasserstoff reduzirt und das tändige Silber gewogen. Hat man das Gesammtgewicht

---

Chlorsilber, man nimmt aber gerne etwas mehr von Letzterem (s. Berzelius Lehrb. Bd. 2. S. 392.) M. u. E.

Es läßt sich nicht gleich dem Oxyde durch die Hitze n zersetzen, durch Rösten an der Luft verwandelt es sich r in schweflichte Säure und reines Silber. Es kann ch mehrere Metalle leicht reduzirt werden; hierher gehö das Eisen, Blei, Kupfer ꝛc., überhaupt alle Metalle die Silberoxyd reduziren. Die Säuren wirken auch auf ses Sulphurid wie auf metallisches Silber; selbst die kon trirte kochende Salzsäure zersetzt es, indem sich Schwe vasserstoff entwickelt, und Chlorsilber bildet. Es verbin sich mit vielen Schwefelmetallen, ja selbst mit den Schwe ıkalimetallen auf trocknem Wege, und besteht aus 1 At. lber = 87,05 mit 1 At. Schwefel = 12,95.

Da das Silber dem schwefelhaltigen schwefelwasserstoffren Ammoniak den Schwefel entzieht, so schwärzen sich die erhaltigen Gefäße, wenn sie den Dämpfen dieses Körs ausgesetzt sind. Silberne Gegenstände, die in Kloaken len, verwandeln sich in Schwefelsilber. Silberne Löffel, mit man Eyer umrührt, die schon etwas riechen, schwär sich ebenfalls. Selbst in der Luft verliert das Silber h und nach seine silberweiße Farbe und Glanz, wird gelb und unter Umständen selbst braun und schwarz *). Ge hnlich reinigt man silberne Gefäße ꝛc. vom Schwefelsilber rch rein mechanische Mittel z. B. durch Reiben mit ge lämmter Kreide, Kalk oder Knochenasche; dieß geht zwar r gut bei glatten Gegenständen, hat man aber Silber hen von erhabener oder vertiefter Arbeit, so muß man emische Mittel anwenden. Man kann die zu reinigenden gegenstände entweder mit kochender Salzsäure behandeln, er sie nach Berzelius mit einer Auflösung von minera chem Chamäleon zusammenbringen.

Das Schwefelsilber spielt bei der Verfertigung der llirten Arbeiten eine Rolle. Es sind dieß gravirte Sil

*) Künstlich bereitetes Schwefelsilber erhält man im Großen bei der früherhin häufiger üblichen Methode das Gold aus dem Silber durch Schwefelung des Letzteren zu scheiden. Es bildet sich größtentheils Schwefelsilber, während ein sehr goldreicher König sich niederschlägt, der auf nassem Wege dann vom Gold geschieden wird. Diese Goldscheidung wird gegenwärtig noch auf den Ockerhütten am Unterharze und in Fahlun angewendet. A. u. E.

herarbeiten, deren Vertiefungen mit einem Teig aus Sch fel, Blei und Antimon ausgefüllt werden.

Indem man das Stück ins Feuer bringt, bilden Sulphuride von Spießglanz und Blei; zugleich entsteht auch Schwefelsilber, das sich sehr dauerhaft in der Höhlung der gravirten Arbeit befestigt. Dieser Fabrikationszweig, sonst in Italien sehr stark betrieben wurde, kommt neuerdings in Europa wieder in Aufnahme. Er stammt ursprünglich aus dem Orient her.

Rothgültigerz. (Argent rouge.)

2278. Mit diesem Namen bezeichnet man ein sehr wichtige Silberminer, die gewöhnlich alle Silbererze begleitet. Es ist ein Schwefelsilber, welches mit anderen Schwefelmetallen, am häufigsten mit Schwefelantimon oder Schwefelarsenik verbunden ist. Das antimonialische Rothgültigerz besteht aus:

3 At. Silber	58,9	oder	1 At. Schwefelantimon
2 At. Spießglanz	23,4		3 At. Schwefelsilber
6 At. Schwefel	17,7		
	100,0		

Es krystallisirt gewöhnlich in 6seitigen Säulen mit 3flächicher Zuspitzung. Die Grundform ist ein stumpfes Rhomboeder. Es ist spröde, hat einen glasigen Bruch und [illegible]

sättigt und durch ein Barytsalz die vorhandene Schwe-
ure daraus gefällt. Das Gemenge von Schwefel und
monoxyd wird dunkelrothglühend mit Wasserstoffgas in
ührung gebracht, wodurch der Schwefel fortgeschafft und
Antimon zu Metall reduzirt wird. Den sich bildenden
wefelwasserstoff leitet man in eine Kupferauflösung,
urch Schwefelkupfer erzeugt wird, das den Rest des
wefels enthält.

Selensilber. (Séléniure d'argent.)

2279. Das Silber wird durch Selendämpfe geschwärzt;
zt man aber das Metall mit einem Selenüberschusse, so
inigen sich beide unter starker Erhitzung und es bildet
eine leichtflüssige Masse, aus der sich das überschüssige
n durch Destillation leicht abscheiden läßt. Das Se-
lber ist grau und schmelzt schon unterhalb der Rothglut.
ist etwas dehnbar; vor dem Löthrohr verliert es etwas
n und wird schwerer schmelzbar und dehnbarer, indem
das Korn leicht platt schlagen läßt.

Leitet man Selenwasserstoffgas in eine Silberauflösung,
ällt schwarzes Selensilber nieder, welches beim Trocknen
kelgrau wird. Vor dem Löthrohr erhitzt, verliert diese
bindung wenig Selen. Diesem Verhalten nach zu ur-
en, scheinen zwei Silberselenide zu existiren.

Phosphorsilber. (Phosphure d'argent.)

2280. Die Geschichte dieser Verbindung lehrt uns, daß
eine scheinbar undankbare Untersuchung zu wissenschaftlich
tigen Entdeckungen führen kann, wenn man überhaupt
sorgfältig und genau beobachtet. Es giebt vielleicht we-
so einförmige Resultate, als diejenigen, welche Pelle-
der Vater erhalten hat, als er die Metalle mit Phosphor
verbinden suchte, und doch bieten ihm seine Beobachtun-
bei Vereinigung des Phosphors mit Silber einen äus-
beachtenswerthen Umstand dar.

Glüht man Silber roth und wirft dann Phosphorstück-
in den Tiegel, so verbinden sich beide Körper und das

Phosphorsilber schmilzt. Man giebt nun Phosphor bis zu Sättigung hinzu, und sobald die Masse ganz ruhig fließt, nimmt man den Tiegel vom Feuer. Beobachtet man es das Phosphormetall beim Erkalten genau, so entbindet sich im Moment des Erstarrens eine Menge Phosphor, der mit lebhafter Flamme brennt. Die Oberfläche des Phosphorsilbers wird warzenartig. Es nimmt sonach das Silber in der Hitze mehr Phosphor auf, als es bei gewöhnlicher Temperatur behalten kann. Vergleicht man diese Erscheinung mit der des Spratzens, so darf man daraus wohl schließen, daß das Silber und vielleicht noch andere Metalle in der Hitze mit elektrischen oder chemischen Eigenschaften begabt werden, welche sie in gewöhnlicher Temperatur nicht haben. Die Mischung des in der Hitze sich bildenden Phosphorsilbers kennt man noch nicht; das nach dem Erkalten zurückbleibende enthält 2 At. Silber = 87,3 und 1 At. Phosphor = 12,7.

Dieses Phosphorsilber ist körnig, krystallinisch, sehr spröde, läßt sich mit dem Messer ritzen, und giebt, wenn es auf der Kapelle abgetrieben wird, ein sehr reines Silberkorn.

Arsenicksilber. (Arséniure d'argent)

2281. Das Arsenicksilber ist gelblichweiß und spröde. Im Feuer verliert es einen Theil Arsenik, aber es bläht

r freiwilligen Verdunstung überläßt. Das Silberoxyd
hwarz, glimmerartig und haftet fest an dem Glase.
das Präparat trocken ist, detonirt es bei der ge-
Berührung mit furchtbarer Gewalt. Selbst unter
detonirt es, jedoch minder leicht, allein immer noch
daß man es vorsichtig behandeln muß.
och schneller kann dieses Knallsilber bereitet werden,
an Ammoniak in ein Silbersalz gießt und dann Kali
es bildet sich dann sogleich und fällt als Nieder-
u Boden. Man süßt diesen Niederschlag aus, ver-
n dann in sehr kleine Portionen auf Fließpapier und
r darauf trocknen.
ieses Knallsilber ist eines der am meisten detoniren-
lver; man muß es deshalb nur mit äusserster Vor-
handeln, und darf es, sobald es einmal trocken ist,
in dann berühren, wenn man es detoniren lassen will.
ieses Knallsilber ist in Ammoniak löslich; stellt man
lösung an die Luft, so dunstet sie ab und hinterläßt
glänzende Häutchen. Die Säuren verhalten sich ge-
s Knallsilber, wie gegen das Knallplatin. Die von
über letzteres angestellte Versuche haben die von Se-
über das Knallsilber gemachten Beobachtungen
men bestatigt. Die Salzsaure verwandelt es plötz-
Chlorsilber und Salmiak; der Schwefelwasserstoff in
felsilber und schwefelwasserstoffsaures Ammoniak; die
felsaure in schwefelsaures Silber und Ammoniak; zu-
entbindet die letztere Säure auch Stickstoff.
s ist demnach noch zu entscheiden, ob das Knallsilber
hfache oder eine ammoniakalische Stickstoffverbindung
e durch Schwefelsäure bewirkte Stickstoffentbindung
t kaum, es als eine Ammoniakverbindung zu betrach-
Um diese Frage zu beantworten, brauchte man nur zu
nen, wieviel ein bekanntes Gewicht Knallsilber bei der
ung mit Salzsäure, Chlorsilber und Salmiak giebt.

Silbersalze.

1283. Die Silbersalze sind farblos, wenn sie neutral
re Säuren nicht selbst schon gefarbt sind. Basische

Silbersalze sind gefärbt, und zwar gelblich. Es g
liche Silbersalze, die vollkommen neutral sind, was
daß das Silberoxyd eine starke Basis ist. Vom Li
den sie theilweise reduzirt, und besonders leicht d
lichen Salze. Das Oxyd reduzirt sich und das
Silber ist schwarz. Durch Hitze und durch brennbar
werden alle Silbersalze reduzirt.

Alle Silbersalze werden durch Salzsäure und
Chloride, nicht aber durch die chlorsauren Salze
Chlor fällt sie nur theilweise. Es bildet sich ein
liches Chlorid, während Sauerstoff sich entbindet,
chlorsaures Salz bildet, welches aufgelöst bleibt.
Aetzalkalien fällen das Silber als braunes Oxydhyd
kohlensauren hingegen fällen weißes kohlensaures
Das Ammoniak erzeugt keinen Niederschlag. Die p
sauren Alkalien fällen das Silber eidottergelb, die
sauren Salze rothbraun, die arsenichtsauren aber hell
chromsauren schön roth und das Cyaneisenkalium wei

Mehrere Metalle reduziren die Silbersalze.
sten fällen es rein als krystallinisches mattweißes
das Quecksilber hingegen bildet beim Fällen ein A
mit ihm; auch das schwefelsaure Eisenoxydul fällt d
ber aus seinen Auflösungen.

Schwefelsaures Silber. (Sulfate d'ar

men. Da es sich im schwefelsäurehaltigen Wasser leichter auflöst, so bedient man sich dieses Mittels, um es in regelmäßigen Krystallen darzustellen. Ist das schwefelsaure Silber mit Kupfervitriol gemengt, und wendet man konzentrirte Schwefelsäure an, so löst sich das erstere gänzlich auf, während das zweite sich zum Theil absetzt. Der umgekehrte Fall tritt ein, wenn man verdünnte Schwefelsäure anwendet. Das schwefelsaure Silber läßt sich leicht zur Trockne abdampfen, allein bei etwas zu starker Hitze wird es vollständig reduzirt.

Das schwefelsaure Silber spielt eine wichtige Rolle beim Feinmachen oder Affiniren der edlen Metalle, da es in Schwefelsäure auflöslich ist, wogegen das Gold dem Angriffe dieser Säure, selbst wenn sie höchst konzentrirt ist, gänzlich widersteht.

Schwefelsaures Silber-Ammoniak. Man erhält dieses Salz, wenn man Ammoniak mit schwefelsaurem Silber mischt, oder auch, und zwar noch leichter, wenn man schwefels. Silber in Ammoniak auflöst. Es krystallisirt beim Erkalten und ist zusammengesetzt aus 1 At. Schwefelsäure =21,60, 1 At. Silberoxyd =60,65 und 8 At. Ammoniak =19,40.

Unterschweflichtsaures Silber. (Hyposulphite d'argent.

2285. Man erhält dieses Salz, wenn man salpetersaures Silber durch ein auflösliches unterschweflichtsaures Salz fället. Man muß Letzteres nur nach und nach hinzugeben und einen Ueberschuß von salpetersaurem Silber in der Flüssigkeit lassen. Der entstehende Niederschlag ist schmutzig grau, flockig und neutrales unterschweflichtsaures Silber. Dieses Salz ist ziemlich wenig löslich; die Auflösung wird weder durch die Chloride noch durch die Salzsäure getrübt. Es verwandelt sich schnell in schwefelsaures Silber und in Schwefelsilber.

Es existiren viele unterschweflichtsaure Doppelsalze von Silberoxyd mit andern Basen, deren Natur Ampère allein richtig erkannt hat.

Salpetersaures Silber.

(Höllenstein, Silbersalpeter. Lat. Argentum nitricum. Lapis infernalis. Franz. Nitrate d'argent. Pierre infernale.)

2286. Das salpetersaure Silber wurde unter den Silbersalzen am genauesten untersucht, sowohl wegen seiner häufigen Anwendung als Reagenz, als wegen seines medizinischen Gebrauchs und weil es sonst beim Scheiden des Goldes vom Silber eine wichtige Rolle spielte. Es ist in einem gleichen Gewichte kalten und in weit weniger kochendem Wasser auflöslich, erfordert aber 10 Th. Alkohol zur Auflösung. Es krystallisirt in vier- und sechsseitigen Tafeln. Dem Lichte ausgesetzt schwärzt es sich, und mit brennbaren Körpern in Berührung gebracht, zersetzt es sich sehr leicht. Es ätzt die Haut und erzeugt schwarze Flecken darauf, welche vom reduzirten Silber herrühren. In der Hitze schmilzt es ohne eine Zersetzung zu erleiden und erstarrt beim Erkalten zu einer undurchsichtigen, faserigen und gelblichen Masse, welche in Stängel geformt als Höllenstein bekannt ist. Gewöhnlich ist dieser schwarz, weil man ihn in eiserne Formen gießt, wodurch das salpetersaure Salz auf der Oberfläche reduzirt wird und diese schwärzt. Erhitzt man dasselbe, nachdem es zum Flusse gekommen, noch stärker, so zersetzt es sich vollständig in salpetrichte Säure, Sauerstoffgas

upfer und bildet entweder freies Kupferoxyd oder minde-
:ns ein unauflösliches basisches Kupfersalz. Man löst nun
e Masse in Wasser auf, und hat dann in der Auflösung
oß salpetersaures Silber. Sollte diese noch blau gefärbt
yn, so dampft man aufs Neue ab. Man kann diese Ope-
:tion in einer Phiole mit flachem Boden vornehmen. Das
ückständige Kupferoxyd wird wiederaufgelöst und auf Sil-
:r untersucht, weil es leicht davon enthalten kann *). Am
nfachsten läßt sich das Silber durch einen hineingestellten
upferstab wieder abscheiden. Im Großen hängt man in
e Auflösung altes Leinenzeug, in welches sich das Silber
:ht, und die, nachher verbrannt, in der Asche das Silber
iedergeben.

Man kann auch, um das Silber rein zu erhalten, es
is der Auflösung durch Salzsäure fällen und das erhaltene
hlorid mit kohlensaurem Natron oder Aetzkalk reduziren **).

*) Dieses einfache Verfahren, reines salpetersaures Silber aus kupferhaltigem Silber darzustellen, wurde zuerst von Trautwein empfohlen (s. Schweiggers Journ. für Ch. u. Phys. Bd 27. S. 106). Wir erwähnen hier der dabei zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln etwas ausführlicher. Ist das Silber aufgelöst und wieder zur Trockne abgedunstet, so giebt man die Masse in einen Porzellantiegel, oder in einen eisernen Löffel und schmelzt das grün gefärbte Salz so lange bei gelinder Hitze, als noch ein Aufdrausen und Entweichen von Salpetergas statt findet, und bis die nach und nach schwarzbraun sich färbende, bloß noch einzelne Salpetergasbläschen ausstoßende Masse sich mit einem Silberhäutchen bedeckt; dieß ist das Kennzeichen, daß alles salpetersaure Kupfer zersetzt ist, und schon die Zersetzung des Silbers beginnt. Man entfernt nun den Tiegel schnell vom Feuer, löst die Masse, nachdem sie in einen erwärmten Mörser ausgegossen und wieder erkaltet ist, in destillirtem Wasser auf, und scheidet die Auflösung vom Kupferoxyde durch Filtriren. Die klare kupferfreie Auflösung wird hierauf entweder zur Krystallisation oder, wenn Höllenstein bereitet werden soll, zur Trockne abgedampft, und dann in einem porzellanenen oder besser in einem platinenen Gefäße so lange, unter öfterem Umrühren mit einem Glasstabe erhitzt, bis die Masse ruhig fließt; sie ist nun entwässert und wird in mit Oel ausgestrichene Messingformen gegossen. Läßt man die Masse länger als bis zum ruhigen Fließen der Hitze ausgesetzt, so reduzirt sich Silber; unterbricht man aber das erste und zweite Schmelzen zu bald, so erhält der Höllenstein im ersten Fall keine weiße Farbe, und wird im zweiten Fall nicht so fest und ätzend als der gehörig geschmolzene. A. u. E.

**) Das salpetersaure Silber wird als äußerst empfindliches Reagenz auf Salzsäure und auf Chlor überhaupt angewendet, wenn dieses nicht als Chlorsäure vor-

Salpetersaures Silberammoniak. Man erhält dieses Salz durch Vereinigung des Ammoniaks mit salpetersaurem Silber. Es krystallisirt ziemlich leicht, ist leicht löslich und besteht aus 1 At. Salpetersäure 26,4 1 At. Silberoxyd 55,0 und 1 At. Ammoniak 18,0.

Arsenikſaures Silber. (Arséniate d'argent)

2287. Das arsenikſaure Silber ist braun, im Wasser unlöslich, auflöslich aber in Arsenik- und Salpetersäure. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft. Es enthält 8 At. Silberoxyd = 72,9 und 3 At. Arsenikſäure =

---

handen ist, in welchem Falle es durch Silberauflösung nicht angezeigt wird. So so braucht man auch dieses Salz zur quantitativen Bestimmung des Silbers oder des Chlors. Auch um die Anwesenheit sehr geringer Mengen organischer Stoffe im Wasser zu entdecken, wird dieses Salz als Reagenz angewendet. Bestreut man eine Auflösung in solches Wasser, so färbt es sich bald im Sonnenlicht zuerst roth oder bräunlich schwarz, wenn organische Substanzen vorhanden sind. Giesst man die nach einigen Tagen wieder wasserhell gewordene Flüssigkeit vom Niederschlage ab, und setzt sie aufs Neue dem Sonnenlichte aus, so bleibt sie nun klar, ein Zeichen, daß die organischen Stoffe heraus gefällt sind. In der Chirurgie wird es als Aetzmittel angewendet, und zwar als Höllenstein. Es ist auch ein antiseptisches Mittel, und eignet sich in dieser Hinsicht, um das Wasser gegen Fäulniß zu schützen. Wasser, das $\frac{1}{1000}$ davon enthält, geräth nie in Fäulniß. Soll es gebraucht werden, so darf man nur das Silber durch Kochsalz herausfällen; das entstehende salpetersaure Natron ist beim Genusse ganz unschädlich. Aufgelöstes arsenikſaures Silber schwärzt thierische und vegetabilische Substanzen, [illegible]

72,1. Im Feuer zersetzt es sich und bildet arsenichte Säure, freien Sauerstoff und Arsenikssilber.

Arsenichtsaures Silber. (Arsénite d'argent.)

2288. Man erhält Zweidrittel-arsenichtsaures Silber, wenn man salpetersaures Silber durch ein arsenichtsaures Alkali zersetzt. Es ist ein gelbes allmählig grau werdendes Salz. Marcet empfahl diese Reaction als ein charakteristisches Erkennungsmittel der arsenichten Säure; man kann aber nur in wenigen Fällen davon Gebrauch machen, weil die Gegenwart von Chloriden und phosphorsauren Salzen die Reaktion fast immer etwas verwickelt macht. Marcet wandte eine salpetersaure Silberauflösung an, die mit etwas Ammoniak versetzt war, und goß die arsenichte Säure tropfenweise in dieselbe. Es entstand dadurch eine gelbe Trübung, und bald setzte sich ein Niederschlag ab.

Phosphorsaures Silber. (Phosphate d'argent.)

2289. Es ist hellgelb und schwärzt sich am Lichte nach und nach. Im Wasser ist es nicht löslich, leicht auflöslich aber in Salpetersäure und Phosphorsäure. Durch Salzsäure wird es zersetzt. Es kann getrocknet und selbst ziemlich stark erhitzt werden, ohne daß sein Oxyd sich zersetzt; allein durch die Einwirkung der Hitze verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Silber.

Man erhält dieses gelbe Salz jedesmal, wenn man salpetersaures Silber durch das gewöhnliche phosphorsaure Natron zersetzt *). Es besteht aus 8 At. Silberoxyd = 82,99 und 3 At. Phosphorsäure = 17,01.

Pyrophosphorsaures Silber. (Pyrophosphate d'argent.)

2290. Berzelius zeigte, daß wenigstens drei Arten dieser Verbindung existiren.

*) Man benutzt diese Reaktion zur Entdeckung der Phosphorsäure in auflöslichen phosphorsauren Salzen. A. u. E.

Doppeltpyrophosphorsaures Silber. Es bildet sich, wenn man aufgelöste Pyrophosphorsäure in aufgelöstes salpetersaures Silber gießt. Das erzeugte Salz wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser etwas zersetzt. Es ist leicht schmelzbar, indem es schon bei 100° weich und halbflüssig wird. Bei höherer Temperatur kommt es vollkommen in den Fluß, indem es gleich Wasser fließt und bildet beim Wiedererstarren eine Masse, die krystallähnlich aussieht und zerspringt. Dieses Salz besteht aus 1 At. Silberoxyd = 1451,6 und 1 At. Pyrophosphorsäure = 892,3 oder in 100 Th. aus 61,9 S. und 38,1 P.

Anderthalbpyrophosphorsaures Silber. Wird das noch feuchte saure Salz in kochendes Wasser gebracht, so schmilzt es augenblicklich zu einer grauen, klebrigen, terpentinähnlichen Masse zusammen. Durch diese Schmelzung verwandelt es sich in ein Salz, welches folgendermassen zusammengesetzt ist. Es enthält nämlich 1 Atom Silberoxyd = 1451,6 und ½ At. Pyrophosphorsäure = 669,2 oder in 100 Th. 70,9 S. u. 29,1 P.

Neutrales Salz. Man erhält es durch Zersetzung einer Auflösung von neutralem salpetersaurem Silber mittelst pyrophosphorsaurem Natron. Wird der Niederschlag ausgewaschen, so erhält er durch Schmelzung ein emailartiges Ansehen. Es besteht dieses Salz aus 2 At. Silberoxyd = [illegible] 1 At. Pyrophosphorsäure = [illegible]

Borsaures Silber. (Borate d'argent.)

2292. Man erhält dieses Salz, wenn eine Boraraufösung mittelst eines Silbersalzes vermöge doppelter Wahlerwandtschaft zersetzt wird. Das Produkt ist ein basisches Salz, das als weißes, im Wasser wenig lösliches Pulver erscheint. Dem Lichte ausgesetzt färbt es sich. Nach H. Rose besteht es aus 76,9 Silberoxyd und 23,1 Borsäure.

Rose beobachtete bei Untersuchung dieses Salzes eine bemerkenswerthe Thatsache. Bringt man nämlich salpetersaures Silber mit einer sehr verdünnten Boraxlösung zusammen, so erhält man einen Niederschlag von reinem Silber. Dieses sonderbare Resultat ist jedoch nicht als eine isolirt stehende Thatsache zu betrachten, denn wahrscheinlich würde man ähnliche Erscheinungen bei allen Salzen wahrnehmen können, welche gleich diesem durch sehr schwache Säuren oder Basen gebildet werden.

Chromsaures Silber. (Chromate d'argent.)

2293. Das chromsaure Silber ist roth und stellt sich in verschiedenen Nüancen vom schwärzlich Rothen bis zum scharlachrothen dar. Im kalten Wasser ist es unauflöslich. Dagegen etwas löslich in heißem Wasser; von Säuren wird es aufgelöst. Mit Salzsäure zusammengebracht verwandelt es sich in Silberchlorid. Die Salpetersäure löst etwas von diesem Salze auf, das beim Abdampfen der Lösung wieder auskrystallisirt. Die Krystalle sind stark glänzend und sehr dunkelfärbig. Im Feuer zersetzt sich das chromsaure Silber in Chromoxyd und metallisches Silber.

Indem Mitscherlich dieses Salz in warmem Ammoniak auflöste, erhielt er gelbe Krystalle, welche ein Doppelsalz von chromsaurem Silber und Ammoniak waren.

Silberlegirungen.

2294. Zink bildet mit dem Silber eine blaulich weiße spröde Legirung, die im Feuer sich nur äusserst wenig zersetzt; durch theilweise Verflüchtigung des Zinks wird auch das Silber mit fortgerissen.

Zinn und Silber verbinden sich in allen Verhä miteinander und bilden spröde Metallgemische von Farbe. Schon sehr wenig Zinn kann das Silber spr chen. Man kann beide Metalle wieder von einande den, wenn man sie mit so viel Quecksilberchlorid ch nöthig ist, um das Zinn in flüchtiges Chlorid zu n deln. Man raspelt zu dem Ende die Legirung, m mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Aetzsublimat hitzt nun das Gemenge in einem Tiegel so lange Dampf mehr fortgeht.

Silber und Antimon vereinigen sich leicht in Verhältniß miteinander. Die Legirung ist weiß, sp und krystallisirt. In der Hitze zersetzt sie sich größ indem viel Antimon sich verflüchtigt; zuletzt bleibt da sehr beständige Legirung von geringem Antimongeh rück. Durch Calciniren an der Luft wird diese L vollständig zersetzt, ebenso durch Schmelzen mit S In beiden Fällen oxydirt sich das Antimon.

Man findet diese Verbindung als Antimonsil der Natur. Es ist ein ziemlich seltenes Mineral, Spanien bei Guadalcanal und in Würtemberg in de St. Wenzelaus vorkommt *). Es ist gelblich weiß, rig und krystallisirt in Würfeln. Spez. Gew. = 9 enthält 2 At. Silber = 2702 und 1 At. Antimon = in 100 Th. 77 S. u. 23 A.

Durch Calzination erleiden diese Legirungen eine Zer-
ɜ, indem das Kupfer sich oxydirt; zugleich bildet sich
ıuch stets etwas Silberoxyd.
Im Allgemeinen dehnen sich die Legirungen von Kupfer
Silber aus, indem sie sich bilden; wenigstens findet dieß
n Münzlegirungen statt.
Die französischen Silbermünzen, die seit der Einfüh-
des neuen Münzsystems geprägt werden, enthalten
jängig $\frac{888}{1000}$ Silber und $\frac{185}{1000}$ Kupfer; man drückt die-
ehalt einfach durch den Bruch $\frac{888}{1000}$ aus. Die kleine
demünze hat nur einen Gehalt von $\frac{285}{1000}$. Von den
rarbeitern wird das silberne Geräthe von zweierlei Ge-
ɜeliefert und zwar von $\frac{158}{1000}$ die Servicegegenstände
on $\frac{818}{1000}$ die Schmucksachen.
Blei und Silber verbinden sich in allen Verhältnissen
ıander. Diese Legirungen sind spröde und werden durch
upellation vollkommen zersetzt, indem das Blei sich oxy-
nd das Silber metallisch bleibt.
Auch Silber und Quecksilber vereinigen sich in allen
ltnissen miteinander und zwar selbst in der Kälte.
das Quecksilber im Ueberschusse vorhanden ist, so wird
malgam flüssig, sondert sich aber in zwei Verbindun-
wenn man es durch Gemsleder filtrirt. Es fließt durch
aut eine ganz flüssige etwas quecksilberhaltige Verbin-
, während ein festes Amalgam im Leder zurückbleibt;
er ist krystallinisch körnig und weich.
Das Quecksilberamalgam kommt auch als Mineral vor
st dann in Octaedern oder Dodekaedern krystallisirt.
:r Hitze zersetzt es sich und es verflüchtigen sich dann
Quecksilber daraus.

Analyse silberhaltiger Körper.

2295. Es giebt wenige Metalle, welche sich so leicht
ıas Silber erkennen lassen. In Salpetersäure aufge-
wird es durch Salzsäure oder durch Kochsalz als weißes
:s Chlorid gefällt, das im Ammoniak auflöslich ist und
Lichte ausgesetzt sich schwärzt. Durch Kupfer wird es

anfangenden Schmelzen erhitzt. Silberhaltig
den gewöhnlich mit Salpetersäure behandelt
sung durch Salzsäure gefällt; auch kann man
Konigswasser behandeln, wobei dann Chlors
stand bleibt. Ein drittes Verfahren besteht
die silberhaltigen Substanzen auf der Kapelle
nennt dieß vorzugsweise das Probiren des S
bedient sich desselben hauptsächlich zur Bestimm
gehaltes kupferhaltigen Silbers.

2296. Die Silberprobirkunst beruht au
geringen Verwandtschaft dieses Metalls zum
auf der Eigenschaft der aus Knochenasche ve
pellen, sich durch Metalloxyde durchdringen
von dem geschmolzenen Blei- und Wismuthe
sind *).

Das Blei, welches man beim Probiren
den Silber beifügt, dient nur zur Auflösung d
des, es hängt deshalb die Menge des zuzufü
von der in der Legirung vorhandenen Kupfern
Erfahrung lehrte, daß 16 Th. Blei hinreiche
Kupfer auf der Kapelle vollkommen abzutrei
werden nur drei Zehntel Blei erfordert um 1
zutreiben. Wollte man nun, dieß als Norm a

*) Ausser der chemischen Probirmethode giebt es noch ein ein
entscheidendes rein mechanisches Verfahren, die Silber-

irgend eine Legirung nöthige Bleimenge nach der zu 16
ser und drei Zehntel Silber erforderlichen Quantität be-
nen, so würde man immer ein falsches Resultat erhal-
Es ist dieß eine Erscheinung komplizirterer Art, welche
Kenntniß mehrerer Erfahrungen voraussetzend, sich nur
h eine Kurve anschaulich darstellen läßt, welche durch
in der Chemie überhaupt so häufig vortheilhaft anzu-
denden Interpolationsmethode gefunden werden kann.
Durch die Praxis allein und durch langes Suchen konn-
die Punkte dieser Kurve, welche deren Natur bestimmen,
nden werden. Die von D'arcet in dieser Hinsicht an-
lten Versuche lassen nichts zu wünschen übrig.
Im Jahr 1760 wendete man das Blei nur in zwei
hiedenen Verhältnissen an: nämlich 8 Th. für Silber
: 0,50 Gehalt und 16 Th. für Silber von einem niedri-
Gehalt. Die Probirer kannten also nur diejenigen Blei-
ten, welche zur Bestimmung einiger Silbergehalte erfor-
ch sind. Ihre Resultate waren richtig, wenn sie es ent-
r mit einer Legirung von 0,850, oder mit einer unter
zu thun hatten; sie bekamen dagegen kein richtiges
Itat für Legirungen von anderem Gehalte, denn die an-
ndte Bleimenge war zu groß.
Eine zur Untersuchung dieser wichtigen Frage ernannte
:mission der Akademie der Wissenschaften machte nach
:n vorausgegangenen Versuchen im Jahre 1765 die Ta-
bekannt, deren sich die Probirer seit langer Zeit bedien-
Eine neue Reihe von Versuchen stellte D'arcet an,
ohl über die Legirungen des Silbers mit Kupfer, als
) mit genau bestimmten Mengen dieser Metalle, deren je-
für sich besonders auf die Kapelle gebracht wurden, wo-
ch er in den Stand gesetzt ward, diese Tabelle zu ver-
ern und zu vervollständigen.
Ich versuchte die Kurve zu zeichnen, welche die wichti-
Beobachtungen von D'arcet darstellt, und in der That
et zwischen den darin aufgeführten und denen von D'ar-
t angegebenen Zahlen, mit Ausnahme der Legirung von
,6 eine vollkommene Uebereinstimmung statt. Diese Ar-
t könnte jetzt mit Nutzen wieder aufgenommen werden,

allein man müßte Legirungen nach genau bestimmten metrischen Verhältnissen machen und die Versuche, vor um den Gehalt von $\frac{188}{10}$ sehr vervielfältigen, bei w das Maximum sich findet. Folgende Tafel enthält a aus den Versuchen sich ergebenden Resultate, nebst der Interpolation durch die Kurve so genau als möglich be

Legirung		durch Versuche bestimmt		durch die Kurve be	
Silber	Kupfer	Blei auf 1 Th. der Legirung.	Verhältniß des Kupfers zum Blei.	Blei auf 1 Th. der Legirung.	Verhältniß Kupfer zu Bl
1000	0	$\frac{5}{10}$	0	$\frac{5}{10}$	0
950	50	3	1:60	3	1:60
900	100	7	1:70	7	1:7
850	150	— —	— —	8,5	1:5
800	200	10	1:50	10	1:5
750	250	— —	— —	11	1:4
700	300	12	1:40	12	1:4
650	350	— —	— —	12,8	1:3
600	400	14	1:35	13,8	1:3
550	450	— —	— —	14,8	1:3
500	500	16 oder 17	1:32	15,1	1:30
450	550	— —	— —	15,6	1:28
400	600	16 oder 17	1:26,7	15,6	1:26
350	650	— —	— —	15,8	1:24
300	700	16 oder 17	1:22,9	15,7	1:22
250	750	— —	— —	16,2	1:21

ellen und eine etwas niedrigere Temperatur als beim eiben des Blei's anwenden. Der Blick ist deutlicher und Probe spratzt seltener, allein das Korn ist minder rund bleibt zuweilen an der Kapelle hängen. Berzelius mptet dagegen, daß das Wismuth vielmehr die Neigung Spratzen der Probe vermehre. Wie dem auch sey, so doch gewiß der hohe Preis des Wismuths die Anwen- desselben wahrscheinlich verhindern. Es dürfte daher wissenschaftliches Interesse als praktischen Nutzen ge- ren, wenn wir hier die Tabelle von Chaudet beifügen den der Curve entnommenen Zahlen.

halt des ers.	Zur Kupellation erforderliches Wismuth.			
	durch die Curve bestimmt		durch den Versuch bestimmt	
Silber	Für 1 Th. der Legirung	Für 1 Th. Kupfer.	Für 1 Th. der Legirung	Für 1 Th. Kupfer.
1000	0,33	—	0,33	—
950	2	40	2	40
900	3,37	33,7	3	30
850	4,6	31	—	—
800	5,9	29,5	6	30
750	7,1	28,5	—	—
700	7,9	26,5	8	26,6
650	8,9	25,5	—	—
600	9,8	24,5	10	25
550	10,3	23	—	—
500	11	22	11	22
450	11,5	21	—	—
400	11,7	19,5	12	20
350	12,5	19,3	—	—
300	11,9	17	12	17
250	12,0	16	—	—
200	11,6	14,5	12	15
150	11,7	13,8	—	—
100	11,7	13	12	13,3
50	10,4	11	—	—
0	8	8	8	8

2298. Die Operation, wodurch der Probirer den S
bergehalt bestimmt, ist hinsichtlich der dabei auftretenden
scheinungen sehr merkwürdig. Man wendet einen Dia
Dom an, in welchem sich eine kleine horizontal
Muffel befindet. Die Muffel ist mit Löchern versehen,
welche der zur Oxydation der Metalle nöthige
geht, den man durch Oeffnen oder Verschließen der
fel willkürlich reguliren kann.

Sobald die Muffel so stark rothglüht, daß das
darin schmelzen kann, so stellt man die kleine Knochen
tief hinein und legt die erforderliche Bleimenge dara
dieses rothglühend, so bringt man die probirende
in Papier eingewickelt mitten auf das geschmolzene
Das Papier entzündet sich und die Legirung löst sich
auf. Die Oxydation beginnt nun bald; das Blei
die Kapelle absorbirt alles Oxyd, was nicht als Dampf
den Luftstrom fortgerissen wird. Die beständige
des geschmolzenen Blei's begünstigt dessen Oxydation
besonders, und die Legirung vermindert ihr Volum
Maaße als das Blei sich oxydirt; anfangs ist das
zene Blei auf der Oberfläche ganz flach, wird aber
lig convex, und es zeigen sich eine Menge beweglicher
licher Punkte auf dessen Oberfläche. Es sind
zene Oxydkügelchen, die sich fortwährend bilden,
sogleich wieder absorbirt werden. Man zieht nun

Die Silberprobe kann aus verschiedenen Ursachen miß-
gen. Zuweilen sprazt sie im Augenblick des Erstarrens,
z. es tritt eine Art von Vegetation aus dem Korn her-
vor, wodurch oft sehr leicht ein Theil Silber aus der Ka-
le herausgeschleudert wird. Sobald dagegen die Ober-
che des Silberkorns matt und platt erscheint, so ist die
obe zu heiß gemacht worden und auch dann ist Verlust
glich.

Ist die Farbe des Korns nicht gleich und seine untere
che blasig oder hängen Schüppchen von gelbem Bleioxyd
Boden der Kapelle, so adhärirt das Probekorn stark an
elben, was beweist, daß die Probe zu kalt gemacht wor-
und das Silber noch Blei zurückhält.

Die Probe ist endlich gelungen, wenn das Korn wohl
rndet und seine Oberfläche glänzend, gleichförmig und
tallinisch ist, während die untere Fläche körnig und matt-
ß seyn muß; in diesem Falle kann es auch sehr leicht
der Kapelle genommen werden.

2299. Die meisten dieser Resultate lassen sich genü-
ɔ erklären. Wenn man das Blei auf die Kapelle bringt,
ft es schon mit Oxyd bedeckt, und überdieß muß man es
k erhitzen, damit sich die Legirung schnell bilde. Es er-
zt sich also noch mehr Oxyd auf der Oberfläche und diese
ɔdation würde dann die Vereinigung des zu probirenden
talls mit dem Blei verhindern, und es würde sonach die
irung sich nicht bilden. Bringt man nämlich ein Stück-
n Silber auf so geschmolzenes Blei, so sieht man wirklich
s Silberfragment lange auf dem Blei herumschwimmen,
ne daß es sich darin auflöst. Um diesen Umstand zu
meiden, hüllt man das zu probirende Metall in Papier
; das aus dem verbrennenden Papier sich entwickelnde
hlenwasserstoffgas reduzirt dann sogleich das Bleioxyd;
s Blei bekommt nun wieder Metallglanz und das Silber
t sich jetzt sehr leicht darin auf.

Die Haupterscheinungen, welche sich später darstellen
ngen von der Oxydation des Blei's ab. Die Hitze, welche
h während der Bleiverbrennung entwickelt, ist anfangs
oß genug, um das Bleioxyd zu schmelzen und es selbst

Es ist dieß jedoch wenig oder gar nicht merkbar, Kupfer vorhanden ist und wenn die Quantität dessel-) vermehrt. Der Silberverlust wird dagegen beträcht- wenn die Bleidosis wächst. Deshalb ist es sehr , das Bleigewicht so genau als möglich zu bestimmen. nselben Grunde hat man sogar in der neuesten Zeit ue Probirmethode eingeführt, welche diesen möglichen n gänzlich beseitigt.

ay-Lussac, dem wir diese neue Methode verdan- ündete dieselbe auf die vollkommene Unlöslichkeit des lbers; allein um das Filtriren und Wägen zu ver- , bedient er sich einer Auflösung von genau bestimm- ehalte und einer graduirten Röhre. Der bei dieser ion einzuschlagende Weg ist folgender. Nachdem ein n von dem zu probirenden Silber in Salpetersäure ist worden, bringt man die Auflösung in ein Glas ngeriebenem Glasstöpsel, gießt nun gerade soviel lzauflösung hinzu, als zur Fällung der in der aufge- Legirung vorhandenen Silbermenge erforderlich ist. f schüttelt man das Glas einige Minuten lang recht , wodurch das Chlorsilber sich zu einer zusammenhän- niederfallenden Masse vereinigt; die darüberstehende keit erscheint nun klar, und wenn sie weder Kochsalz Silbersalz enthält, so war der angegebene Gehalt der ng genau richtig. Enthält sie dagegen einen Kochsalz- uß, so bestimmt man diesen durch eine Silberauflö- von genau bekanntem Gehalte. Enthielte aber die keit einen Silberüberschuß, so ließe sich dieser leicht t Kochsalzauflösung von bekannter Stärke bestimmen. Nimmt man also eine Silberlegirung, die 0,50 Silber ten soll und fügt man dazu, nachdem sie in Salpeter- aufgelöst worden, eine genau gewogene Kochsalzlösung, 27136 enthält, so wird, wenn die Legierung den be- eten Gehalt genau hatte, die Fällung des Silbers vollständigste erfolgen. Herrscht aber Kochsalz vor, zt man mittelst einer sehr engen graduirten Röhre so salpetersaures Silber von bekanntem Gehalte hinzu, ie Flüssigkeit kein Kochsalz mehr enthält. Man zieht

nun die hinzugefügte Silbermenge von 0,50 ab, und findet so als Rest den wahren Silbergehalt der probirten Legirung. Hätte man aber im Gegentheil einen Silberüberschuß in der Flüssigkeit, so müßte man eine sehr schwache, genau bestimmte Kochsalzlösung mittelst einer graduirten Röhre hinzugeben und damit aufhören, sobald die Fällung vollständig erfolgt ist. Rechnet man dann zu 0,50 die dem noch weiter verbrauchten Kochsalz entsprechende Silbermenge, so findet man den wahren Silbergehalt der Legirung.

Die Probirmethode auf nassem Wege bietet mehrere wichtige Vortheile dar, indem man nun für die ältere Methode dadurch eine Kontrolle hat, und weil man nun überhaupt mehrere dergleichen Methoden erdenken kann, die weder mehr oder weniger bequem sind. Die Probirmethode auf trocknem Wege, die bisher bei den im Handel und als Münzen vorkommenden Legirungen angewendet werden, beruht dagegen auf einem festen Grundsatze, welcher sehr beschränkte und fast nur auf die Abänderung des Bleizusatzes Bezug habende Verbesserungen zuläßt.

2301. Dagegen ist die Probe auf trocknem Wege auf viele andere Körper anwendbar, welche man auf nassem Wege bei weitem nicht so schnell und einfach ausführen kann.

Um die Kupellation vornehmen zu können, muß das zu probirende Silber, in welcher Verbindung es auch sein

Man schmelzt mit einem Gemenge von schwarzem lusse und Bleiglätte alle Körper, welche kein Blei enthal- n. In diesem Falle wendet man mehr Glätte an, als der hwarze Fluß reduziren kann. Die gewöhnliche Menge des lusses beträgt zwei bis drei Theile; giebt man viel Glätte inzu, so erhält man viel Blei, wodurch die Kupellation ingwieriger wird; diese Vorsichtsmaaßregel ist jedoch be- nders nützlich, wenn man strengflüssige Körper probirt. Man nimmt dann vier bis acht Theile Glätte und einen der zwei Theile schwarzen Fluß.

Mit der Glätte werden übrigens nur solche Substan- en geschmolzen, welche sie zu reduziren im Stande sind; ierher gehören öfters die silberhaltigen nicht oxydirten Stoffe. Man nimmt so viel Glätte, daß die vom Silber zu trennenden Stoffe dadurch oxydirt werden können, und dann verbindet ch das frei gewordene Blei mit dem Silber. Auf diese Weise robirt man die schwefelhaltigen und schwefelarsenikhaltigen Stoffe, weil das Arsenik, der Schwefel, das Kupfer und das ntimon die Glätte reduziren. So oxydirt sich, wenn man B. silberhaltiges Schwefelantimon mit Glätte schmelzt, das ntimon und der Schwefel zugleich, wenn überhaupt Glätte enug vorhanden ist. Gewöhnlich ist es gut, wenn man die Glätte mit einem andern Flusse, wie z. B. mit Borax mengt, m die Schlacke leichtflüssig zu machen. Ist die Masse im vol- en Flusse, so läßt man sie etwas abkühlen, und gießt sie in formen. Die Schlacken werden zerschlagen, um zu sehen, b sie keine Metallkörner mehr enthalten, und dann die er- altene Legirung von Blei und Silber kupellirt.

Die meisten Silbergegenstände, die aus der Werkstätte es Silberarbeiters hervorgehen, können mit 8 Th. Glätte und einem Theil schwarzen Fluß probirt werden. Ist das Silber als Metall zugegen und mit nicht vielen Metallen verbun- den, so läßt sich auch die Amalgamation anwenden. Auf diese Weise wird das Gekrätze der Silberarbeiter behan- delt. Man zieht zuvor das Eisen mittelst eines Magnetes aus, sondert die größten Kohlen davon und pulverisirt dann. Das Pulver wird nun mit Quecksilber geschüttelt, welches fast alles Silber amalgamirt. Das erzeugte Amalgam wird

dann gesondert und zur Abscheidung des Silbers bestimmt. Das schon amalgamirte Gekrätze enthält immer noch Silber, und wird nun weiter im Schmelztiegel behandelt. Um den Silbergehalt desselben zu finden probirt man mit Glätte und nimmt auf 2 Th. Gekrätze 15 Th. Borax, 15 Th. kohlensaure Pottasche und 15 Theil Glätte. Das Gemenge wird so lange geglüht bis es vollkommen fließt, man läßt es dann erkalten und zerschlägt den Tiegel, in welchem sich ein silberhaltiger Bleikönig vorfindet.

Bisweilen wendet man bei Silberminern auch den Salpeter als Oxydationsmittel an. Bleiglanz, Blende und Schwefelantimon können auf diese Weise probirt werden, denn das Silber oxydirt sich auf diese Weise nicht. Man wendet 2 Theile kohlensaures Natron und 1 ½ Th. Salpeter zu 1 Th. Bleiglanz an; dagegen braucht man 1 Th. kohlensaures Natron und 1 ½ Th. Salpeter zu 1 Th. Schwefelantimon.

Viele Verbindungen können geradezu auf der Kapelle mit oder ohne Bleizuschlag abgetrieben werden. Hierher gehört z. B. das Schwefelsilber. Da dieses aber sehr leicht flüssig ist, so geht immer etwas Silber mit in die Kapelle, wenn man es für sich allein probirt; man muß deshalb Blei zufügen, wenn kein Silberverlust statt finden soll.

Capitel XXII.

Gold. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Gold.

Syn. Lat. Aurum; Sol. Franz. Or.

2302. Das Gold ist eines der am längsten bekannten Metalle, und wahrscheinlich ist es dasjenige, welches die Menschen zuerst anwenden lernten. Es findet sich in verschiedenen Gebirgs-Formationen und ist stets so mit andern Stoffen vermengt, daß es leicht durch rein mechanische Mittel davon geschieden werden kann.

Dieses edle Metall ist mit Eigenschaften begabt, vermöge welcher es den ersten Rang unter dieser Klasse von Körpern einnimmt und auch zu dem feinsten und delikatesten Gebrauche sich eignet. Unter vielen Umständen ist es vollkommen unveränderlich, und zeichnet sich durch seinen Glanz und seine Geschmeidigkeit ganz besonders aus. Im reinen Zustande ist es schön röthlich gelb, stark glänzend, jedoch minder als Stahl und Platin. In äusserst dünnen Blättchen ist es bläulich grün durchscheinend. Ist es in feinstes Pulver verwandelt, so erscheint es purpurroth, was mehrere Chemiker auf die Vermuthung führte, daß ein purpurrothes Oxyd existire. Man erhält das purpurne Pulver, wenn man den Funken einer starken elektrischen Batterie durch einen Golddraht schlagen läßt, oder wenn man diesen der Einwirkung des Knallgebläses aussetzt. In beiden Fällen verstiebt sich das Gold und färbt die nahe liegenden Gegenstände purpurn. Aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei die-

sen Versuchen das Gold nur in Pulver verwandelt, aber nicht oxydirt. Das Gold ist unter allen Metallen das dehnbarste. Die in dieser Beziehung erhaltenen Resultate übertreffen in der That alle Erwartung (706), durch Walzen wird dessen spec. Gewicht gesteigert.

Im Moment des Erstarrens zieht es sich zusammen. Es krystallisirt in vierseitigen Säulen, die sichtbar werden, wenn man, nachdem es geschmolzen worden, den noch flüssigen Antheil im Augenblick des Festwerdens ausgießt. Der stärksten Hitzgrade unserer gewöhnlichen Oefen vermögen das Gold nicht zu verflüchtigen, dagegen kann dieß durch das Knallgebläse, durch starke Brenngläser, durch sehr wirksame Voltaische Säulen und kräftige elektrische Entladungen bewirkt werden.

Die Säuren wirken nicht auf dieses Metall ein, sie wenn sie konzentrirt und kochend heiß mit feinst zertheiltem Golde zusammenkommen. Das Chlor dagegen löst es auf, denn das durch Mischen von Salpetersäure und Salzsäure erzeugte Goldscheidewasser enthält Chlor.

Gewöhnlich löst man das Gold in Königswasser auf, welches aus 1 Th. Salpetersäure und 4 Th. Salzsäure bereitet wird. Der Schwefel, das Schwefelwasserstoffgas und die einfach schwefelwasserstoffsauren Salze greifen das Gold nicht an. Dagegen lösen die schwefelhaltigen schwefelwasserstoffsauren Salze oder die Polysulphuride dieses Metall auf, wobei sich ein Doppelsulphurid von Gold und [illegible]

bisweilen eingesprengt in anderen metallischen Mineralien. Sehr viele Mineralkörper enthalten etwas Gold; man findet es in den Silber- und Kupferminern, in den Blenden, dem Schwefelkiese und dem Eisenoxyde. Fast immer kommt das Gold in Verbindung mit Silber vor. Bekannte Golderze sind das Schrifttellur, das bleihaltige Tellurgold oder überhaupt Verbindungen von Tellurgold und Tellurblei mit Schwefelblei.

Das gediegene Gold kommt zuweilen in ziemlich beträchtlichen Massen vor, die Goldkorner genannt werden. Weit häufiger aber ist es in kleinen Schuppchen eingesprengt, oft aber auch in Octaedern krystallisirt. Es ist stets metallisch glanzend; oft mit Kupfer und Silber legirt, nicht selten auch ganz rein.

Das am häufigsten vorkommende Gold ist die Silberlegirung. Boussingault zeigte, daß bei diesen Legirungen bestimmte Mischungsverhältnisseen obwalten, unter denen $Ag\,Au^2$, $Ag\,Au^5$ und $Ag\,Au^8$ häufiger als andere vorkommen. Es folgen hier die Zusammensetzungen einiger Varietäten gediegenen Goldes.

Gediegen Gold	Dichtigkeit	Formel	durch Rechnung gefunden		durch die Analyse gefunden	
			Gold	Silber	Gold	Silber
Von Marmato, blaßgelb	12,600	$Ag\,Au^2$	73,40	26,60	73,45	26,48
Von Mapato, gelb	14,700	$Ag\,Au^8$	88,04	11,96	88,24	11,76
Von Trinidad — — —	—	$Ag\,Au$	82,14	17,86	82,14	17,86
Eisktrum von Siebenbürgen	—	$Ag\,Au^2$	64,77	35,23	64,00	30,00
Von Santa Rosa de Osos — — —	—	dergl.	dergl.	—	—	—
Von Osos-Ruchos Rothschmelzgeld	—	$Ag\,Au$	84,71	15,29	—	—
Von Baaota — —	—	$Ag\,Au^{12}$	92,00	8,00	91,69	8,33
Goldhaltiges Silber von Nerchinsk in Sibirien	—	$Ag^2\,Au$	31,00	69,00	28,00	72,00

Auch eine natürliche Legirung von Gold und Palladium und eine von Gold und Rhodium kommt vor.

2304. Das Gold ist ein ausgezeichnetes Dekorationsmittel für Porzellan und andere Topferwaaren. Man wen-

[illegible] der [illegible] Metall [illegible] [illegible] [illegible]

; hierauf wäscht man es drei bis viermal mit war-
Wasser aus, um das Honig wegzuschaffen.

Um dieses Goldpulver anzuwenden, muß man es mit
Zwölftel basisch salpetersaurem Wismuth oder mit einem
nittel vermengen, das man folgendermassen bereitet.
nimmt 3 Theile Bleiglätte, 6 Theile Sand, 1 Theil So-
und 2 Th. schweißtreibendes Spießglanz. Diese Sub-
n werden zusammen geschmolzen, ausgegossen, zerrie-
nd $\frac{1}{24}$ davon mit dem Golde gemengt.

Ist das Gold so zubereitet, so trägt man es mit einem
Körper auf und bringt das vergoldete Stück ins
. Der Fettzusatz verbrennt im Feuer und das Fluß-
befestigt nun, während es schmelzt, das Gold auf den
ten Gegenstand. Der Firniß, der als Adhäsionsmittel
endet wird, besteht aus 6 Th. Terpentinöl, 3 Th. ge-
m Leinöl und 4 Th. Asphalt. Diese Stoffe werden
iner Mörserkeule untereinander gestoßen, und dann
iem glasirten Topfe über dem Feuer unter beständi-
Umrühren, geschmolzen. Hierauf giebt man 2 Theile
e in ein leinenes Beutelchen, befestigt dieses unten an
stäbchen und rührt damit nun die Masse, die man eine
lstunde lang kochen läßt. Der Topf wird dann vom
genommen und man läßt ihn erkalten. Dieser Firniß
ie rechte Konsistenz, wenn er nach dem Erkalten dick
Honig oder Syrup fließt. Sollte er zu dickflüssig seyn,
dünnt man ihn mit etwas Terpentinöl; ist er aber zu
, so läßt er sich leicht durch fortgesetztes Kochen noch
ken.

Soll das Gold aufgetragen werden, so bestreicht man
mittelst eines Pinsels das Porzellan mit dem Firniß
nn als möglich, und läßt diesen etwas trocknen. Hier-
wird das zubereitete und mit feinem Flusse abgeriebene
mit einem Pinsel aus Dachshaaren auf die bestriche-
Stellen getragen, auf welchen die nöthige Menge Gol-
eicht haftet; man erhitzt nun das Stück gelinde, um
Firniß etwas zu erweichen. Es läßt sich dieses Gold
auf Porzellan mit Terpentinöl auftragen, wie die ge-
lichen Muffel-Farben.

Das Muschelgold ist auch sehr fein zertheiltes Gold, das gewöhnlich ganz dünn in Muscheln gethan wird. Man bereitet es aus reinem Blattgolde. Die Abfälle von geschlagenen Feingold werden auf einer Glasplatte mit Honig abgerieben. Ein geübter Arbeiter kann täglich zwei Unzen von diesem Golde fein reiben. Nachdem es fein genug ist, wäscht man es in einem Glasgefäße mit heißem Wasser wohl aus, um alles Honig wegzuschaffen. Der größte Theil des Goldes schwimmt auf der Flüssigkeit, weil die Blättchen äusserst fein sind. Man gießt das Wasser ab, auf welchem das feinste Gold schwimmt, und läßt das auf dem Boden des Glases liegende, minder feine zurück; mit dem Auswaschen und Abgießen fährt man so lange fort bis alles Honig weggeschafft worden.

Das Gold setzt sich nun allmählig aus dem Wasser ab und das klare Wasser wird abgegossen; man trocknet dann das Gold auf einem Sandbad. Statt des Honigs kann man auch andere Verdickungsmittel beim Feinreiben des Muschelgoldes anwenden. Zuweilen nimmt man eine Auflösung von arabischem Gummi, die die Konsistenz eines dicken Saftes haben muß.

Soll das Gold in die Muschel selbst gethan werden, so reibt man es aufs Neue mit syrupdickem arabischem Gummi. Zu zwei Grammen Gold giebt man zwei bis drei Tropfen von dieser Gummiauflösung. Das Gummi ist

metallisches Gold. Um es darzustellen, zersetzt man das ·chlorür durch verdünnte Aetzkaliauflösung. Das nieder· ıde Oxydul ist zwar etwas im Kali auflöslich, allein einiger Zeit setzt sich metallisches Gold aus der Auflösung nd es bildet sich goldsaures Kali. Das Oxydul besteht aus

2 At. Gold	= 2586	oder	96,13
1 At. Sauerstoff	= 100		3,87
	2686		100,0

ldoxyd oder Goldsäure. (Peroxide d'or; Acide aurique.)

2306. Das Goldoxyd ist dunkelbraun. Die Hitze zer· es ungemein leicht; auch durchs Licht wird es sehr schnell zirt. Seine chemischen Eigeschaften sind durch die Unter· ıngen von Pelletier genau erforscht worden. Derselbe :e, daß dieses Oxyd sich weit mehr wie eine Säure wie eine Basis verhält. Es bildet mit Wasser ein röth· gelbes Hydrat.

Die konzentrirte Salpetersäure löst nur Spuren davon ; allein diese Auflösung wird durch Wasser wieder ge· ; verdünnte Salpetersäure löst daher auch kein Gold· › auf. Die Schwefelsäure löst nur wenig davon auf, ein Wasserzusatz fällt das aufgelöste wieder als metal· es Gold.

Die Salzsäure und Jodwasserstoffsäure verwandeln das doxyd in Chlorid und Jodid. Pflanzensäuren reduziren elbe. Frisch bereitetes Goldoxyd verbindet sich mit den › und Kieselsauren Salzen und färbt sie rubinroth.

Man stellt dieses Oxyd dar, indem man das Goldchlo· durch eine stärkere Basis fället, allein es läßt sich nur sehr ıierig rein erhalten. Das Chlorid muß durch Magnesia : Zinkoxyd zersetzt werden; man erhält dann goldsaure gnesia oder goldsaures Zinkoxyd, die man wohl aus· cht; die salzartigen Verbindungen werden dann mit Sal· rsäure behandelt, welche das Goldoxyd fein macht, wäh· › sie die Basen auflöst. Nimmt man schwache Salpeter· re, so erhält man Goldoxydhydrat, ist sie aber konzentrirt,

so wird das Gold als wasserfreies Oxyd ausgeschi[illegible]
Dieses Oxyd besteht aus

2 At. Gold	=	2486,0	89,23
3 At. Sauerstoff	=	300,0	10,77
		2786,0	100,0

Das Goldoxyd vereinigt sich mit allen Basen, a[illegible] nommen mit Ammoniak, welches eine besondere und [illegible] merkwürdige Einwirkung darauf äussert.

Die goldsauren Alkalien sind im Wasser auflösl[illegible] färben sich gelb, wenn man sie durch Salzsäure sättigt, [illegible] durch sie in Doppelchloride verwandelt werden. Die [illegible] sauren Salze mit unlöslichen Basen sind im Wasser [illegible] falls unlöslich. Man erhält sie, indem man Goldch[illegible] einem Ueberschusse dieser Basen zersetzt; das frei [illegible] Goldoxyd verbindet sich dann mit der fällenden Basis.

Goldchlorür. (Protochlorure d'or.)

2307. Das Goldchlorür ist blaßgelb, sehr wenig beständig und unlöslich im Wasser. Zersetzt man es [illegible] Hitze, so verwandelt es sich in reines Gold und in [illegible] gas, welches weggeht; auch das Licht bewirkt eine Zersetzung dieser Verbindung. Durch warmes Wasser wird es in Goldchlorid verwandelt, während sich ein Theil Gold als Pulver ausscheidet. Dieses Präparat läßt sich nun mit Zerset-

hgelb und schmeckt bitterlich herb. Dieses Chlorid ent-
t 1 At. Gold 65,1 und 3 At. Chlor 34,9.

Es löst sich leicht in Salzsäure auf und bildet damit
chlorwasserstoffsaures Chlorid. Diese Auflösung ist das
ähnliche salzsaure Goldoxyd, wie man es durch Auflö-
in Königswasser erhält. Wird das salzsaure Gold-
rid langsam abgedampft, so krystallisirt es beim Erkal-
in goldgelben Nadeln. Mäßig erhitzt entbindet es die
zsäure wieder, und hinterläßt das Chlorid; in stärkerer
e bildet sich Chlorür und metallisches Gold scheidet sich
indem zugleich Chlor frei wird. Steigert man die Tem-
ratur noch höher, so entbindet sich noch mehr Chlor und
Gold bleibt als schwammförmige matte Masse zurück.
gleich sublimirt sich immer etwas Goldchlorid.

Das Gold wird aus dieser Auflösung durch viele Kör-
gefällt, die es reduziren; Wasserstoff, Kohle, Phosphor
die Metalle wirken auf diese Weise. Die Goldauflö-
g färbt die Haut purpurroth, weil sich fein zertheiltes
ld darauf absetzt. Die Oxydulsalze des Eisens, Zinns
Quecksilbers zersetzen dieselbe vollkommen. Gießt man
envitriollösung in aufgelöstes Gold, so wird diese an-
glich dunkelgrün, dann blau und zuletzt farblos, wenn
reduzirte Gold sich abgesetzt hat. Ist die Goldauflösung
verdünnt, so wird sie sogleich blau. Der Niederschlag
mattes ocherbraunes Gold. Das salpetersaure Quecksil-
oxydul fällt die Goldauflösungen schwärzlich grau; der
derschlag ist ein Gemenge von Quecksilberchlorür und fein
heiltem Golde, wenn überschüssiges salpetersaures Salz
ewendet worden; ist aber das Chorgold vorherrschend,
besteht der Niederschlag nur aus reinem Golde. Diese
rkung ist leicht erklärlich, denn das Chlorgold wird durch
Quecksilberchlorür reduzirt, welches Letztere sich, indem
dem Golde das Chlor entzieht, in Aetzsublimat verwan-
. Die Zinnoxydulsalze endlich erzeugen einen braunen
derschlag in den Goldsolutionen. Unter gewissen Umstän-
wird der Niederschlag violet oder roth und bildet dann
Cassius'schen Goldpurpur.

Gießt man salpetersaures Silber in Chlorgold, so ent- ein reichlicher gelber Niederschlag und die Flüssigkeit nur noch Salpetersäure. Der Niederschlag ist Chlorsil- und Goldoxyd; es muß daher gar keine Verwandtschaft hen Salpetersäure und Goldoxyd existiren, weil alles bei dieser Reaktion ganz frei niederfällt.

Proust fand auch, daß, wenn salpetersaures Quecksil- yd in eine Chlorgoldauflösung gegossen wird, sich Gold- niederschlägt. Hierbei bleibt aber der sich bildende ublimat mit der Salpetersäure aufgelöst. Der gelbe erschlag, den man erhält, ist jedoch nicht reines Gold; thält Chlor und Quecksilber, und ist eine noch näher zu suchende Verbindung.

Alle Salze, die ihre Basis an das Chlor abgeben kön- reagiren ohne Zweifel ganz ähnlich auf das Goldchlo- Es folgt hieraus, daß das salpetersaure Zinnoxyd, es in den angewandten Stoffen sich befindet, eine ganz he Rolle bei der Bereitung des Cassius'schen Goldpur- spielen muß.

Das Goldchlorid ist ein saures Chlorid und verbindet eicht und gerne mit den alkalischen Chloriden, um Dop- rbindungen zu bilden, die weit beständiger als es selbst Man wendet daher auch das Gold als Arzneimittel behandlung syphilitischer Kranken als Doppelchlorid von und Natrium an.

2309. **Chlorgold — Chlorkalium.** Dieses Salz llisirt bald in gestreiften rechtwinklich abgestumpften en, bald in sechsseitigen gelben Tafeln. An trockner Luft sie schnell zu Pulver. Bei 100° C verlieren sie alles schgebundene Wasser, ohne daß sich dabei jedoch Chlor ndet. Das fatiscirte Salz schmilzt in der Hitze und Chlor aus; metallisches Gold scheidet sich aber nicht Die Masse bleibt flüssig und bildet nun ein Doppel- welches das Gold als Chlorür enthält.

Dieses neue Salz erscheint geschmolzen schwarz, ist aber n Kanten dunkelbraun durchscheinend. Vom Wasser wird setzt und indem sich gewöhnliches Doppelchlorid von Gold Kalium wieder erzeugt, scheidet sich ein Theil Chlorkalium

Schwefelgold. (Sulphure d'or.)

2311. Dieses Sulphurid ist braun und glanzlos; es tzt sich leicht in der Hitze und läßt dann reines Gold ck. Im Momente seines Entstehens kann es sich in den ischen Sulphuriden auflösen und es bildet sich ein Doplphurid von Schwefelgold und Schwefelalkalimetall, insich zugleich metallisches Gold absetzt.

Man erhält das Schwefelgold auch, indem man das bchlorid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Erwähntes pelsulphurid läßt sich auch auf trocknem Wege bereiten, n man Schwefel, Gold und Alkali zusammenschmelzt. es Doppelsulphurid ist löslich im Wasser und durch Zuvon Säure scheidet sich Schwefelgold aus ihm ab, insich zugleich Schwefelwasserstoff entbindet. Das Goldurid enthält 2 At. Gold = 80,47 und 3 At. Schwefel 9,53.

Schon den ältern Chemikern war die Auflöslichkeit des wefelgoldes in den alkalischen Sulphuriden bekannt; hl erklärte auf diese Weise die Auflösung des goldKalbes durch Moses. Dieses Sulphurid läßt sich auf fache Weise nützlich anwenden.

Mit dem Schwefelgold erhält man den Lüster, der auf hiedene Töpferwaare angebracht wird; hierbei kommt es auf die Bereitung des Sulphurides an. Man nimmt). Goldpulver, 3 Th. käufliche Potasche und 9 Th. Schwereibt alles wohl durcheinander und wirft das Gemenge inen rothglühenden Schmelztiegel. Man deckt denselben auf zu, schmelzt die Masse und gießt sie aus.

Das Produkt wird dann in Wasser aufgelöst; die Aufng ist grün, und wenn man nun auf der Stelle Salpeiure oder Essigsäure zugießt, so bildet sich ein gelber derschlag, der aber nicht gut zu gebrauchen ist. Läßt dagegen die Auflösung an der Luft stehen, so bildet von selbst ein schön grüner Niederschlag und die Flüssigfärbt sich gelb. Nun erst erzeugen die Säuren einen inen Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt, fältig auswäscht und mit Terpentinöl abreibt, indem

der, was vermieden werden kann, wenn man eine sehr dünnte Goldauflösung tropfenweise in eine Auflösung von osphorwasserstoff giebt. Es muß immer ein Ueberschuß t Phosphorwasserstoff vorhanden seyn, weil sonst das lorgold das Phosphorgold zersetzt.

Arsenikgold. (Arséniure d'or.)

2313. Das Arsenikgold wird durch gelindes Erhitzen des seniks mit Goldblättchen erhalten. Das Produkt ist grau tallisch und sehr spröde; durch Calcination zersetzt es sich r leicht. $\frac{1}{900}$ Arsenik reicht schon hin dem Golde seine hnbarkeit zu rauben, allein im äusseren Ansehen bleibt es) ganz gleich; $\frac{1}{240}$ macht es dagegen grau und spröde.

Knallgold. (Or fulminant.)

2314. Unter diesem Namen kennt man zwei verschie ne Verbindungen, die erste erhält man durch Digestion des ldoxydes mit Aetzammoniak. Das Produkt ist ein oliven biges Pulver, welches bei 100° getrocknet eine äusserst rk explodirende Substanz bildet, die schon durch Hitze, rch Stoß oder durch leichte Reibung detonirt. 100 Th. ld geben 120 Th. Knallgold. Erhitzt man dieses Knall ld fast bis auf den Punkt, wo es detonirt, so verliert es mählig die explodirende Eigenschaft. Die Säuren, mit snahme der Salzsäure wirken nur schwach darauf ein. ieser Umstand erklärt, wie das mit Ammoniaksalzen in Be hrung gebrachte Goldoxyd diesen das Ammoniak entzieht d ihre Säure frei macht. Uebrigens besitzt dieses Knall ld die Eigenschaften der folgenden Verbindung. Es be ht aus Stickstoffgold, Ammoniak und Wasser und enthält

		berechnet.	gefunden.
tickstoffgold	2 At. Gold	77,6	76,1
	2 At. Stickstoff	11,0	9,0
mmoniak	2 At. Stickstoff		
	6 At. Wasserstoff	2,3	. . . 14,9
Vasser	6 At. Wasserstoff		
	3 At. Sauerstoff	9,1	
		100,0	100,0.

Die zweite Verbindung ist allgemein bekannt. Man erhält sie, indem man Ammoniak in eine Chlorgoldauflösung gießt. Es bildet sich ein röthlich gelber Niederschlag, den man auf ein Filter bringt, mit warmem Wasser auswäscht, und unbesorgt bei 100° trocknen kann. Diese Verbindung detonirt durch Stoß oder Reibung, aber minder leicht als die obenerwähnte. Bei 140° Wärme detonirt sie gewaltsam, indem es die Kupferplättchen zerreißt, auf die man es gewöhnlich Behufs der Detonation legt. Ein Decigramm dieses Goldes explodirt so stark, daß man einen Pistolenschuß zu hören glaubt. Bringt man es in ein sehr starkes Metallgefäß und schließt dessen Oeffnung durch eine Schraube, so kann die Zersetzung durch Feuer ohne Explosion stattfinden. Es kann höchstens geschehen, daß das Gefäß platzt reißt, und daß das Gas dann durch den Riß entweicht. Bringt man Knallgold in einen Pistolenlauf, so schleudert es kaum die Kugel hinaus und ist sonach in dieser Beziehung weit weniger wirksam als das Pulver. Wird es mit Kieselerde, Kalk oder irgend einem andern Pulver gemengt, so zersetzt es sich ohne Explosion, wenn das Gemenge trocken war. Es liefert bei der Zersetzung dann Wasser, Stickstoff und Ammoniak, indem ein purpurfarbiger Rückstand bleibt, der fein zertheiltes Gold enthält. Mit Schwefel gemengt zersetzt es sich ohne Explosion und hinterläßt Goldpulver. Auf gleiche Weise verhalten sich Kupfer- und Bleioxyd dann

ıoniakhaltigem Wasser nöthig, um alles Chlor aus dem Nie-
erschlage zu entfernen. Es folgt hier die Zusammensetzung
ines Knallgoldes, das ohne Beobachtung dieser Vorsichts-
maaßregel bereitet worden. Gold 73,0, Stickstoff 9,8, Chlor
,5, Wasserstoff 2,2, Sauerstoff 10,5.

Cassius'scher Goldpurpur.

2315. Cassius Goldpurpur wird ein Niederschlag
enannt, der entsteht, wenn man ein Gemenge von Zinnoxy-
ul- und Oxydsalze mit einer Goldauflösung zusammenbringt.
)ieser Purpur beschäftigte bereits die ausgezeichnetsten Che-
iker, die sich die Erforschung seiner Mischung angelegen
yn ließen. Man wendet ihn in der Porzellan- und Glas-
alerei zu Erzeugung des Purpurs, der Rosenfarbe und des
ioletts an. Er wird folgendermassen bereitet. Man löst
ines Gold in einem Königswasser auf, das aus einem
heil Salzsäure und 2 Theilen Salpetersäure bereitet wor-
n. Sobald das Gold aufgelöst ist, wird es mit viel Was-
r verdünnt.

Zugleich bereitet man eine Zinnauflösung in schwachem
önigwasser, das aus 1 Th. Salpetersäure 2 Th. Wasser und
Grammen Kochsalz auf jedes Kilogramm verdünnter Sal-
tersäure besteht. In diesem Königswasser löst man reines
talakkazinn auf, das entweder vorher gekörnt oder in dünne
lätter geschlagen worden. Man giebt nach und nach so
nge Zinn in die Flüssigkeit, als noch davon aufgelöst wird
ıd die Auflösung hellgelb erscheint. Die Operation muß
ı einem kühlen Orte und sehr langsam geschehen; ist sie
ollendet, so filtrirt und verdünnt man die Auflösung mit
Jasser und präzipitirt dann die Goldauflösung damit. Da-
i sind jedoch eine Menge Kunstgriffe anzuwenden.

Man muß die Goldauflösung mit Wasser verdünnen
ıd die fast hundertfach mit Wasser verdünnte Zinnauflö-
ng tropfenweise hineingießen. Alle, die sich mit Bereitung
s Goldpurpurs abgeben, sind darüber einig, daß man bei
ıer Operation die anzuwendende Wassermenge erst durch
rläufige Versuche auffinden müßte; man nimmt dann das

Verhältniß, welches die schönste Nüance des Purpurs liefert. Einige gießen die Goldlösung in die Zinnsolution, andere machen es umgekehrt, aber Alle gießen nur tropfenweise zu und rühren beständig um. Allein aller Sorgfalt ungeachtet liefert doch diese erstere Methode keine so sichern Resultate als die zweite.

Sind die Auflösungen gehörig mit Wasser verdünnt worden, so giebt man die Goldsolution in ein großes Gefäß und tröpfelt nun die Zinnauflösung unter beständigem Umrühren hinein, bis endlich die Flüssigkeit weinroth erscheint. Man läßt diese dann ruhig stehen und findet, daß sich nach große purpurne Flocken am Boden des Gefäßes absetzen. Die Fällung des Purpurs hat übrigens nur in dem Falle statt als das Wasser noch salzig ist. In dem gegebenen Falle ist salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Natron zugegen, die die Fällung bewirken. Sollte das angewandte Verfahren keine alkalischen Salze in der Auflösung geben, so müßte man um die Fällung zu bewirken etwas Kochsalz zufügen.

Hat sich aller Purpur abgesetzt, so gießt man das darüberstehende Wasser ab, wäscht ihn wiederholt aus und bringt ihn zuletzt auf ein Filter. Hat er gallertartige Konsistenz angenommen, so reibt man ihn mit seinem Zusatzmittel zusammen und läßt dann das Gemenge trocknen. (1518.)

f die Goldsolutionen. Den Cassius'schen Purpur färben violet.

Die Goldauflösungen wirken auf den Purpur nur wenn Säureüberschuß haben. Diese verschiedenen Resultate klären zur Genüge die bei Bereitung des Purpurs vorgeriebenen Kunstgriffe *).

Proust untersuchte diese merkwürdige Verbindung sorgfältig und zeigte, daß das Gold darin nicht als bloßer Gemengtheil betrachtet werden kann, denn reibt man den Purpur mit Quecksilber zusammen, so erhält man keine Spur von Amalgam. Mit Ammoniak zusammengebracht, löst es sich sogleich auf und färbt dieses dunkelpurpurroth. Diese Auflösung kann mit Wasser verdünnt und mehrere Male filtrirt werden, ohne sich zu verändern. Durch Kochen kann das Ammoniak wieder verjagt werden, und der Purpur erscheint dann wieder; auch Säuren können, indem sie das Ammoniak sättigen, den Goldpurpur wieder darausfällen. Diese Thatsachen entscheiden die Frage und zeigen, daß der Purpur durchaus kein fein zertheiltes metallisches Gold enthält.

Das schwache Königswasser greift den Purpur an, indem es das Gold und das Zinnoxyd auflöst. Ist aber der Purpur vorher geglüht worden, so löst es nur das Gold

---

*) Nach Buisson gelingt die Darstellung eines schönen Goldpurpurs am besten, wenn man 1 Th. Zinnchlorür und 2 Th. Zinnchlorid mit 1 Th. Goldchlorid zusammenmengt. Es entsteht augenblicklich ein schöner unveränderlicher Goldpurpur. Am besten bereitet man das Zinnchlorür durch Auflösen von 1 Gramm Zinnfeile in so viel Salzsäure, daß die Solution neutral wird. Das Zinnchlorid erhält man durch Auflösen von 2 Grammen Zinnfeile in einem Gemenge von 3 Th. Salpetersäure und 1 Th. Salzsäure; die Auflösung darf kein Chlorür oder Zinnoxydul, sondern nur Oxyd enthalten.

Vom Golde löst man 7 Grammen in Königswasser auf, das aus 1 Th. Salpetersäure und 6 Th. Salzsäure zusammengesetzt ist; die Auflösung muß möglichst neutral seyn. Hierauf wird sie so stark mit reinem Wasser verdünnt, daß auf 1 Gramm Gold ein halbes Liter (1 Pfd Nürnb Grw.) kommt. Zu dieser verdünnten Goldauflösung gießt man die Zinnoxydauflösung und schüttelt das Gemenge wohl um, worauf man erst allmählig von der Zinnchlorürauflösung so viel zusetzt, bis die verlangte Farbe des Purpurs zum Vorschein kommt. Der Niederschlag wird dann so bald als möglich von der Flüssigkeit entfernt. A. u. C.

auf, während das Zinnoxyd kaum davon angegriffen wird. Mit Salzsäure in Berührung gebracht giebt der Purpur Zinnchlorid und Gold bleibt als Rückstand; die Einwirkung geht aber sehr langsam vor sich. Salpetersäure entzieht ihm etwas Zinnoxyd, belebt seine Farbe einigermassen, nimmt aber nie das Gold daraus frei. Die Schwefelsäure wirkt beinahe ebenso.

Der Cassius'sche Purpur ist ein Hydrat, das jedoch sein Wasser abgeben kann, ohne sonst eine Veränderung seiner Mischung zu erleiden. Mehrere Chemiker analysirten ihn, allein sie erhielten wie aus dem Folgenden zu ersehen keine übereinstimmenden Resultate.

	Proust	Oberkampf		Buisson	Berzelius
	Schöner Purpur.	Schöner Purp.	sehr violetter.	Sch. Purp.	Salm.
Gold	24	79,4	40	28,5	22,5
Zinnoxyd	76	20,6	60	65,9	61,0
Chlor	—	—	—	5,2	—
Wasser	—	—	—	—	7,5
	100	100,0	100	99,6	100,0

Oberkampf kann unmöglich gehörig zubereiteten Purpur untersucht haben. Buisson dagegen scheint einen sehr gut ausgewaschenen Purpur analysirt zu haben. Uebrigens ist es jedoch leicht möglich, daß der Purpurniederschlag in Momente seiner Bildung nur Zinnoxydchlorid enthält, das [illegible]

rpurfarbige Goldpräparate darstellten, welche fast nur fein
rtheiltes Gold enthielten, neigt sich zu dieser Ansicht hin,
och zugleich annehmend, daß noch ein ungeheurer Unter-
ied Statt finde zwischen dem durch andere chemische Mit-
höchst fein zertheilten Golde und dem im Cassius'schen
rpur befindlichen. Er nimmt sonach einen ganz beson-
rn Verbindungszustand an; allein nach unsern jetzigen Be-
ffen kann das Gold nur als Oxyd im Purpur existiren,
wir keinen einzigen Fall kennen, wo sich ein Metall mit
nem Oxyde verbände. Oberkampf ist so ziemlich der
nsicht von Proust zugethan.

Neuerdings hat Buisson darzuthun gesucht, daß sich
s Gold als Metall im Purpur befinde; Robiquet da-
gen hat die entgegengesetzte Meinung zu unterstützen ge-
cht. Diese abweichenden Ansichten beruhen übrigens aber
r auf einem Mißverstande; denn in der That läugnet ja
iemand die Möglichkeit, aus sehr fein zertheiltem Golde Pur-
rfarben darstellen zu können. Der durch Knallgold, Schwe-
gold rc. erzeugte Purpur sind Beweise dafür. Allein es
eint, daß diese Arten von Purpur nicht im Ammoniak auf-
slich sind, was doch so charakteristisch für den Cassius'schen
rpur ist und ihn wesentlich von den übrigen unterscheidet.

Der Cassius'sche Purpur kann auf zweierlei Art be-
chtet werden: entweder als ein Gemenge von zinnsaurem
d goldsaurem Zinnoxydul oder als ein zinnsaures Doppel-
z von Zinnoxydul und einem besondern Goldoxyd. Letz-
re Ansicht scheint die meiste Wahrscheinlichkeit für sich zu
ben. Wir lassen hier die verschiedenen stöchiometrischen
ormeln folgen, welche für die eine oder andere Ansicht von
er Zusammensetzung des Cassius'schen Purpurs passen.

Gold und Zinnsäure . . . . . $St^6O^{12}+Au^2$
innsaures und goldſ. Zinnoxydul $St^3O^6, St^2O^2+Au^2O^3StO$
innsaures Gold und Zinn . $St^2O^4, St^2O^3+St^2O^4, Au^2O^3$
er wasserhaltige Purpur enthält ausserdem $H^{12}O^6$.

Es geht daraus hervor, daß, wenn man einen sich
rts gleich bleibenden Purpur erzeugen will, man 2 At. Gold-
lorid, 3 At. Zinnchlorür und 3 At. Zinnchlorid anwenden und
e obenbemerkten Vorsichtsmaaßregeln beobachten muß. Die

Verschiedenheit in der Mischung des bereiteten Purpurs hängt offenbar von den quantitativen Verhältnissen der angewandten Stoffe ab. Ein Ueberschuß von Zinnchlorür erzeugt metallisches Gold; dagegen wird durch einen Zinnchloridüberschuß das Präparat reicher an Zinnsäure. Ein Zinnüberschuß würde Gold frei machen.

Existirt noch einige Ungewißheit über die Natur des Goldoxydes im Cassius'schen Purpur, so weiß man eigentlich noch weit weniger über den Zustand, in welchem sich die Bestandtheile im rothgeglühten eingebrannten Purpur befinden. Hierin liegt eigentlich das Mißverständniß aller widersprechenden Ansichten. Existirt ein Goldoxyd im gewöhnlichen Purpur, so fragt sich's ob dieses Oxyd der Rothglühhitze widersteht, und dieß läßt sich erst durch genaue hierüber anzustellende Versuche entscheiden. Uebrigens kann man annehmen, daß bei der Zusammensetzung des Purpurs, die wir für die wahrscheinlich stehalten, derselbe, dem Feuer ausgesetzt, sich in sehr fein zertheiltes Gold und Zinnsäure umwandelt. Es würde dann seine Purpurfarbe endlich die derjenigen ähnlich seyn, welche man auf jede andere Art mittelst sehr fein zertheiltem Golde darstellen kann.

Goldlegirungen.

2316. Es ist möglich, daß das Gold mit Kalium eine ähnliche Legirung wie das Kupfer mit diesem Metalle

;—4 Eisen auf 1 Gold geben eine weißgraue, sehr harte ung. Diese Metallgemische lassen sich härten und dann ɔchneidewerkzeugen anwenden.

Das Gold scheint auch mit Kobalt und Nickel sich ver- en zu können und giebt damit spröde Legirungen.

Spießglanz und Gold verbinden sich leicht und direkte inander; die gelbe Farbe des Goldes wird dadurch er. Die Legirungen sind sehr spröde und können durch nicht allein, wohl aber durch Kalzination an der Luft ommen wieder geschieden werden.

Zinn und Gold verbinden sich leicht; man erhält dehn- blasse oder selbst weiße Legierungen. 10 — 12 Proz. macht das Gold spröde. Mercadieu behandelte diese ungen mit Salpetersäure und fand, daß das Gold als us'scher Purpur zurückbleibt; zu diesem Ende muß man sehr Zinnreiche Legirung anwenden. Salzsäure dage- löst das Zinn auf und läßt das Gold im äusserst fein eilten Zustand zurück. Zink und Gold bilden spröde Le- rgen miteinander, die sehr hart sind und eine gute Po- annehmen.

Auch mit Wismuth bildet Gold spröde Gemische. Schon Wismuth ist hinreichend um das Gold spröde zu ma- Schmelzt man beide Metalle in abgesonderten Tie- zugleich in einem Ofen, so wird dadurch die Dehnbar- des Goldes schon vermindert. Acht Prozent Wismuth t mit Gold eine spröde blaßgelbe Legierung.

Mit Blei verbindet sich das Gold in allen Verhältnis- und bildet nicht sonderlich dehnbare Legirungen. Eine rozent Blei enthaltende Goldlegirung ist noch goldgelb, sehr spröde. Schon $\frac{1}{1920}$ Blei vermindert die Hämmer- eit des Goldes etwas.

Kupfer vereinigt sich mit dem Golde in allen Propor- en, ohne daß die Farbe dadurch verändert würde. Die ɔtigkeit wird geringer, die Härte dagegen wächst. Man det diese Legirungen zur Darstellung der Münzen, muckſachen und zum Fassen der Juwelen an. Ist die be der Legirung auch nicht so schön als die des reinen des, so läßt sie sich doch durch mehrere Mittel verbes-

Die zu Geschmeide angewendete Legir
ihres starken Kupfergehaltes an der Luft e
kann sie durch Aetzammoniak leicht wieder v

Quecksilber und Gold verbinden sich le
der Kälte schon miteinander. Steckt man G
ber, so bildet sich das Amalgam und zwar se
man beide erwärmt. Das Quecksilber kann
losen, ohne sein Flüssigkeit zu verlieren; h
mum von Gold aufgenommen, so ist es w
und läßt sich kneten. Man wendet das Ge
Vergolden der Bronze an, und bereitet es
zwecke aus 8—9 Th. Quecksilber und 1 T
Wird das leichtflüssige Goldamalgam durch
preßt, so bleibt eine teigähnliche Masse zurück
Gold und 1 Th. Quecksilber besteht.

Gold und Silber verbinden sich ohne S
geben sehr dehnbare Legirungen. Wenig S
um die Farbe des Goldes zu bleichen, denn
ändern dieselbe schon sehr merklich. Das grü
Legirung von 29—30 Proz. Silber, welche
ter häufig anwenden.

Analyse goldhaltiger Kör

2317. Das chemische Verhalten des G
stimmt und charakteristisch, daß seine Gegen

peration gelinge, giebt man etwas Borax zu. Um das zu fällen, wendet man gewöhnlich Eisenvitriol an (2304). Niederschlag wird wohl ausgewaschen, dann mit etwas äure digerirt und wiederum ausgesußt; der Rückstand misch-reines Gold. Zuweilen fällt man das Gold auch salpetersaures Quecksilberoxydul. Wird der Nieder- sorfältig ausgewaschen und in einem Porzellantiegel gluht, so hinterläßt er gleichfalls reines Gold. Auch Schwefelwasserstoff kann das Gold aus seinen Auflö- n gefällt werden; das erhaltene Schwefelgold wird durch Rothglühen zu Metall reduzirt.

Von vielen Metallen kann das Gold durch Salpeter- geschieden werden; dabei ist jedoch zu bemerken, daß ein wenig Gold durch die sich bildende salpetrichte e aufgelöst wird. Von manchen Metallen scheidet das Gold durch konzentrirte Schwefelsäure; diese ation ist etwas schwierig, weil sie Siedhitze erfordert. ch scheidet man das Gold aus seinen Verbindungen auch Königswasser; das Gold löst sich auf und bald bleibt amit legirte Metall als unlöslicher Rückstand, wie dieß Silber der Fall ist, bald wird alles aufgelöst, und fället man das Gold durch Eisenvitriol aus der Auf- ß.

2318. Gold wird vom Eisen durch Verschlackung mit- Bleiglätte geschieden; die Schlacken nehmen alles Eisen Man wendet auch ein Gemenge von Bleiglätte und an; auch kann Schwefel und ein Alkali zur Schei- benützt werden, wobei sich dann ein Doppelsulphurid Gold und Alkali bildet, das sich im Wasser auflöst, end das Schwefeleisen nicht auflöslich ist.

Gold und Zink können auf trocknem Wege nur geschie- verden mittelst Verschlackung durch Glatte oder durch nation mit Quecksilbersublimat. Auf nassem Wege bie- ese Analyse keine Schwierigkeiten dar. Man löst das lsch in Königswasser auf, und fället durch salpetersau- Quecksilberoxydul. Die filtrirte Flüssigkeit wird hier- urch kohlensaures Natron gefall't und die beiden erhal-

tenen Niederschläge, die rothgeglüht werden, sind m
Gold und reines Zinkoxyd.

Nicht selten kommt Gold mit Messing verbunden
Die Legirung kann dann wegen des Zinkes kupellirt
den; man verschlackt zuerst mit Glätte und kupellirt
her. Die Verschlackung muß langsam geschehen, w
Zink bei rascher Oxydation Gold mit sich fortreißt.

Gold und Zinn können durch Verschlackung mit
Glätte und Borax geschieden werden, allein nicht se
das Gold etwas Zinn zurück. Um eine vollständige
nung zu bewirken, wendet man Schwefelantimon an,
ches schmilzt und schnell auf die Legirung einwirkt, m
es dann langsam erkalten. Es bildet sich eine Schl
und der König ist Spießglanzgold. Dieses wird
Kapelle gebracht, geschmolzen und mit einem Blas
auf das flüssige Metallgemisch geblasen, wodurch
Kupellation Statt findet, die das Antimon oxydirt
dampft. Gegen das Ende der Operation muß
feuern und mehr Luft darauf blasen. Sobald das
erkaltet, geht die Scheidung schlecht; sie ist dagegen
det, wenn die Oxydkruste, welche das Metallbad
nicht mehr erneuert. Der erstarrte König ist
nes Gold. Enthielte er noch Spießglanz, so
mit Aetzsublimat und Salpeter, wodurch das
men gereinigt wird. Ist dieses ganz rein, so

:t; sie kann auf verschiedene Weise geschehen. Wir wer- hier nur das Verfahren beschreiben, welches beim Pro- n goldhaltiger Erze Anwendung findet und erst später der Metallurgie des Goldes die eigentliche hüttenmän- ye Gewinnung des Goldes speziell beschreiben.

Hat man eine Gold- und Silberlegirung, welche noch ere Metalle enthält, so lassen sich letztere oft leicht durch Kupellation wegschaffen und die zusammengesetzteren Le- :ngen dadurch in einfache Gold- und Silberlegirungen ver- deln. Diese werden sodann mit Salpetersäure behan- , die das Silber auflöst und das Gold zurückläßt. Soll Operation gelingen, so hat man mehrere Vorsichtsmaaß- :ln zu beobachten. Der leichtern Verständlichkeit wegen, len wir nacheinander die verschiedenen Legirungen näher achten, die dem Probirer gewöhnlich vorkommen. Es dieß die Legirungen des Goldes mit Blei, mit Kupfer, Silber, mit Platin oder Gemenge dieser Legirungen selbst der unter sich.

2320. Die Bleigoldlegirung wird wie die Bleisilberle- ng behandelt. Die Arbeit ist minder schwierig, da man :n Goldverlust dabei hat. Die Erscheinungen sind übri- dieselben, nur muß das Blei bei der höchst möglichen peratur des Ofens abgetrieben werden, da das Gold nicht verflüchtigt und auch nicht wie das Silber in die elle dringt. Uebrigens will man doch schon beobachtet n, daß auch zuweilen von Gold Spuren in der Kapelle vorfinden. Das Goldkorn spratzt nie; auch braucht t die Kapelle nicht vorzuziehen und aussen vor die Muffel ustellen, sondern man kann sie bis zur Beendigung der be innen in der Muffel stehen lassen. Eine einfache Ku- ation ist also hinreichend um das Gold vom Blei zu schei- , da man aber stets auch wissen muß, ob das Gold kein ber enthält, so muß man gewöhnlich diejenige Probe da- verbinden, welche man bei Ausmittelung des Gehaltes :r Gold- und Silberlegirung anwendet. Diese Probe d jedesmal nach der Kupellation mit Blei vorgenommen.

2321. Gold und Kupfer können gleichfalls durch die jandlung mit Blei auf der Kapelle geschieden werden; al-

lein das Kupfer wird stärker vom Golde zurückgehalten, als vom Silber. Man braucht 16 Th. Blei auf 1 Th. Kupfer und im Allgemeinen rechnet man doppelt soviel Blei auf die Legirungen von Gold und Kupfer als auf die von Silber und Kupfer. Bei jeder Probe dieser Art, hat man noch immer noch etwas Silber vom rückständigen Golde zu scheiden, oder man muß wenigstens auf Silber probiren, so daß man immer wieder auf die bei Legirungen von Gold, Silber und Kupfer übliche Probirmethode zurückkommt.

Enthält das Kupfer nur sehr wenig Gold, so wird die Kupellation allein nur ein sehr unsicheres Resultat geben; man muß deshalb auch den nassen Weg zu Hülfe nehmen, oder wenigstens das Gold in der Legirung vor der Kupellation konzentriren.

Sehr gut läßt sich der Schwefel hierzu anwenden, wegen seiner großen Verwandtschaft zum Kupfer, wodurch eine bedeutende Menge Kupfer, die in der Legirung vorhanden ist, sich schwefelt, ohne daß das Gold vom Schwefel angegriffen wird. Zu dem Ende granulirt man die Legirung und mengt die Granalien mit so viel Schwefel, als zur vollständigen Schwefelung des Kupfers nicht ganz hinreichen würde. Man schmelzt nun alles in einem Tiegel zusammen und erhält dann eine Legirung, die reicher an Gold ist als die vorige, und ausserdem noch einen Kupferrest enthält. Die neuerhaltene Legirung wird wieder zu

3 Silber nicht im Ueberschusse vorhanden, so hält das nicht
Lösliche Gold etwas davon zurück. Hat man dagegen
en großen Silberüberschuß, so wird zwar dieser vollstän-
vom Golde geschieden, allein letzteres bleibt als Pulver
ück und kann nur äusserst schwierig ohne Verlust geschie-
werden. Eine Legirung von 1 Th. Gold und 3 Th. Sil-
eignet sich zur Scheidung durch Salpetersäure am be-
; das Gold bleibt in diesem Falle als poröse Masse zu-
. Man sucht deshalb stets eine solche Legirung darzu-
en. Um dieß zu bewerkstelligen, macht man eine vorläu-
Probe und fügt, wenn die Legirung nicht dieses Ver-
tniß von Gold und Silber zeigt, je nach Bedürfniß Gold
r Silber zu. Bei einiger Uebung braucht man diese
be nicht zu machen, denn man erkennt schon aus der
be des Striches auf dem Probirstein den ungefähren Ge-
des Metallgemisches.

Muß man noch von dem einen oder andern Metall
gen, so mengt man die Metalle in Stücken miteinander
schmelzt sie in einer Kapelle mit etwas Blei. Man ku-
rt nun die Legirung und schlägt das erhaltene Korn auf
Ambos platt; hierauf glüht man das Plättchen wieder
walzt es bis zu einer gewissen Dicke aus, damit nach
Behandlung mit Salpetersäure das rückständige Gold-
noch etwas dick bleibt. Gewöhnlich walzt man diese
ter zu einer Dicke von ½ Linie aus, glüht sie nach dem
lzen wieder und rollt sie nun zu sogenannten Probirröll-
zusammen, welche man in Probirkolben mit reiner Sal-
ersäure behandelt. Ehedem nahm man 37 Th. Salpeter-
re von 20 Grad und kochte die Legirung 15—20 Minuten
mit, dekantirte hierauf und gab nun Säure von 32 Grad
mit der man noch acht Minuten kochen ließ, wodurch
Probe beendigt wurde.

Vauquelin schrieb vor, daß man 60 Th. Säure von
fünf und zwanzig Minuten lang mit dem goldhaltigen
ber koche, und diese nachher durch Säure von 32° ersetze,
man nur 8 Minuten kochen läßt. Dieß Verfahren ist
ch dann noch zuverlässig, wenn man Gold von einer ge-
ssen Menge Kupfers zu scheiden hat. Nicht so aber ver-

hält es sich mit feinem Golde. Man fand, daß stets in diesem Falle etwas Silber mit dem Golde verbunden bleibt, was ungefähr 2—3 Tausendtel betragen mag. Man suchte dieß zu vermeiden, und gelangte auch wirklich dahin, indem man das Verfahren von Chaudet anwandte. Man nimmt zu diesem Behufe 0,500 zu probirendes Feingold und legirt es mit 1,50 Silber und 1,00 Blei. Aus dem auf der Kapelle bleibenden Korn wird ein drei Zoll breiter Streifen gewalzt, den man nachher zusammenrollt. Das Röllchen wird in einen Kolben mit Salpetersäure von 22° gebracht und drei bis vier Minuten lang gekocht. Nun ersetzt man diese Säure durch eine stärkere von 32° und läßt drei Minuten lang damit kochen, dekantirt sie dann und gießt wieder Säure von 32° darauf, welche man abermals drei Minuten lang damit kochen läßt.

Das so behandelte Gold ist ganz rein; man nimmt das erhaltene Röllchen and thut es in einen kleinen Tiegel, der Wasser durchläßt; man erhitzt diesen unter der Muffel roth und enthält so ein metallisch glänzendes festes Röllchen, das aus dem Tiegel genommen wird.

2323. Die Scheidung durch Schwefelsäure bietet keine Kleinen Schwierigkeiten dar, allein im Großen wird sie angewendet und liefert sehr reines Gold. Man granulirt zuerst das Gold, walzt und granulirt es hierauf und behandelt es mit reiner Schwefelsäure, die durchaus kein

men, damit man mehrere Proben nacheinander damit behandeln könnte, und nun das Probirröllchen in einem Platindrahtnetz in die kochende Schwefelsäure hineinhängen, bis alles Silber durch die Schwefelsäure daraus geschieden ist. Man würde dann zwei gleiche Kochgefäße haben müssen, das eine für reine Schwefelsaure und das andere für Schwefelsäure, die schon schwefelsaures Silber enthielte; im letztern würde man die Scheidung anfangen, und das erstere wäre zur Vollendung derselben bestimmt.

2324. Die Scheidung mit Königswasser ist besonders dann anwendbar, wenn viel Gold in der Legirung ist. Man verwandelt dadurch das Silber in unlöslliches Chlorid und das Gold löst sich auf, und kann leicht durch Eisenvitriol aus der Auflösung wieder gefällt werden. Das gefällte Gold wird mit Blei kupellirt.

2325. Die Scheidung auf trocknem Wege kann auf zweierlei Art geschehen, nämlich durch Cementation und durch Niederschlagen mit Schwefel.

Das Cementirverfahren (départ concentré) wird mit einem Cementirpulver vorgenommen. Man verwandelt zuerst das Gold in dünne Blättchen, und schichtet es dann in einen Tiegel mit dem Cementirpulver, das aus 4 Th. gestoßenen Backsteinen, 1 Th. kalzinirtem schwefelsaurem Eisen und 1 Th. Kochsalz bereitet werden. Auch ein Gemenge von Salmiak und Kochsalz, wird statt des reinen Kochsalzes angewendet; allein es leuchtet sogleich ein, daß das Ammoniaksalz die Wirkung der übrigen Substanzen aufhebt. Durch die Reaktion der Bestandtheile des ersteren Cementes wird eine gewisse Menge Chlor frei, welche sich mit dem Silber vereinigt, ehe sie noch aufs Gold wirken kann. Gewohnlich werden 4 Th. Cement auf 1 Th. der Legirung genommen. Hat man beide gehörig geschichtet, so erhitzt man allmählig bis zur dunkeln Rothglut. Man läßt den Tiegel 24 Stunden lang in diesem Zustande; während dieser Zeit verwandelt sich das Silber in Chlorsilber; allein fast immer werden die Plättchen nur bis zu einer gewissen Tiefe angegriffen, so daß im Innern noch Silber bleibt. Man muß dieselben

deshalb nach der ersten Behandlung wieder umschmelzen, auswalzen und aufs Neue cementiren. Die Cemente wirken stärker auf das Silber als die Salpetersäure, und man kann folglich auf diese Weise fast alles Silber aus silberarmen Legirungen scheiden, welche von der Säure beinahe gar nicht angegriffen werden. Ist die Operation beendigt, so schmelzt man das Cement mit Glätte, wodurch alles Silber in den Bleikönig geht, der zuletzt cupellirt wird.

Diese, ehedem häufig angewendete Methode ist gegenwärtig nicht mehr im Gebrauche, da sie zu langwierig und unsicher ist. Sie hat viele Aehnlichkeit mit dem Verfahren, welches die Goldarbeiter anwenden, um den Arbeiten von geringerem Goldgehalt auf der Oberfläche das Ansehen von feinem Golde zu geben. Sie erhitzen es zu dem Behufe eine Zeitlang mit dem erwähnten Cementirpulver, um das Kupfer von der Oberfläche wegzunehmen, so daß diese die Farbe und den Glanz des reinen Goldes erhält, wenn sie gut polirt worden.

Die Juweliere und Goldarbeiter wenden auch, um dem matten Golde ein frischeres Ansehen zu geben, folgendes, dem vorigen ähnliche Verfahren an. Man nimmt nämlich 1 Th. Alaun, 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Salpeter, löst alles in möglichst wenig Wasser auf, kocht damit das Gold bis zur Trockne und wäscht dann das Stück rein.

2326. Die Konzentrirarbeit, die man in vielen Fäl-

Man beabsichtigt bei dieser Operation besonders, einen großen Theil des Silbers zu schwefeln, den Rest aber in eine goldreichere Legirung zu verwandeln, die sich zur Behandlung mit Säuren auf nassem Wege eignet. Die erhaltene Legirung darf nicht mehr als 12 Prozent enthalten. Nimmt man zu viel Schwefel, so wird die Legirung reichhaltiger, allein zuweilen erhält man keinen König, oder dieser hat nicht die erforderliche Größe; es bleibt dann viel Gold im Plachmal. Man verbessert diesen Fehler, indem man das Silber zum Theil wieder durch Eisen entschwefelt. Es sammelt sich dieses dann zu einem niedersinkenden König, der das Gold enthält, welches zuvor zerstreut in der Masse war. Ist der König zu groß, so enthält er zu viel Silber, und dann behandelt man ihn aufs Neue mit Schwefel. Zuletzt wird die gewonnene Legirung durch Säuren geschieden.

2327. Die Probe einer Legirung von Kupfer, Silber und Gold oder bloß einer Verbindung von Kupfer und Gold ist gewöhnlich sehr leicht, wenn man verfährt, wie bereits oben erwähnt worden. Man quartirt die Legirung zuerst, kupellirt dann und scheidet den erhaltenen König, indem man dabei die oben angegebenen Vorsichtsmaaßregeln befolgt.

Nicht so kann verfahren werden, wenn die Legirung Platin enthält. Die Probe ist dann ziemlich schwierig. Um das Platin vom Golde genau zu scheiden benützt man im Allgemeinen ein merkwürdiges Verhalten des Platins. Ist es mit Silber verbunden, so wird es dadurch in Salpetersäure löslich. Daraus ergiebt sich also, daß, wenn man die Legirung gehörig quartirt, kupellirt und den König mit Salpetersäure behandelt, ein Rückstand von reinem Gold bleibt. Behandelte man den König mit Schwefelsäure, so würde im Gegentheil das Silber nur allein aufgelöst werden. Durch Kupellation aber würde das Kupfer bloß weggeschafft werden.

Gesetzt man habe eine vierfache Legirung von Kupfer, Silber, Platin und Gold, so kupellirt man dieselbe und

wiegt das rückständige Korn; der Gewichts-Verlust ist gleich der in Legirung vorhandenen Kupfermenge. Behandelt man den König nun mit Schwefelsäure, so wird das Silber davon aufgelöst und es bleibt nur noch Platingold zurück, das man quartirt und Salpetersäure darauf einwirken läßt. Der neue Gewichtsverlust ist gleich dem Platingehalt der Legirung. Der Rest ist reines Gold. Weiter unten im Kapitel Platin werden ausführlichere Erläuterungen über diesen Gegenstand folgen.

Zusätze zu dem vorhergehenden Kapitel XXII.

Zu §. 2304. Vergoldung. Man unterscheidet wie bei der Versilberung die chemische und mechanische Vergoldung. Erstere erfällt wieder in die heiße (Feuervergoldung) und kalte.

Die heiße Vergoldung findet vorzugsweise auf Silber, Kupfer, Bronze, Tomback und Messing statt und geschieht mittelst eines Goldamalgams, das man aus 1 Th. zerkleinertem Golde und 8 Th. Quecksilber durch mäßiges Erhitzen und Umrühren in einem Schmelztiegel bereitet. Das Metallgemisch wird noch heiß in Wasser geworfen und gut ausgewaschen.

Mit diesem Amalgam werden die zu vergoldenden Gegenstände, nach dem sie sorgfältig gereinigt worden, überzogen. Bronze oder Messing ꝛc. wird zuvor mit Quickwasser oder verdünntem salpetersaurem Quecksilbersalz bestrichen, wodurch sich auf der Oberfläche eine dünne Quecksilberhaut niederschlägt, welche die Anhaftung des aufzutragenden Amalgams begünstigt. Das mit Amalgam bestrichene Metall wird nun über Kohlen gehalten, wodurch das Quecksilber sich verflüchtigt. Soll die Vergoldung stärker seyn, so wird dieselbe Operation nach vorangegangener Reinigung des einmal vergoldeten Stückes nur wiederholt. Zuletzt wird die Waare, um die Farbe zu erhöhen, mit Glühwachs (aus 6 Th. Wachs, 1 1/2 Bolus, 1 Grünspan und 1 Alaun) überstrichen und so lange erhitzt bis dieses verbrannt ist; hierauf in Wasser abgelöscht und mit Weinsteinwasser abgebürstet.

Eisen und Stahl werden zuvor naß verkupfert, d. h. mit einer Kupfervitriollösung bestrichen, und schnell im Wasser abgespült; man überzieht dann die Kupferdecke mit Goldamalgam und erhitzt dieses, um das Quecksilber abzutreiben.

Da die beim Vergolden mit Amalgam sich verflüchtigenden Quecksilberdämpfe der Gesundheit der Arbeiter sehr nachtheilig werden, so konstruirte D'arcet einen besondern Ofen für Feuervergolder, dessen Gebrauch die Arbeiter gegen alle Gefahr schützt. (S. D'arcet die Kunst Bronze zu vergolden aus dem Französischen von Blumhof 1823.)

Die Vergoldung des Porzellans und Glases geschieht durch Aufschmelzen theils von gefälltem Golde, theils von Muschel- oder Blattgolde, wie bereits oben im Originaltext erwähnt ist.

Eine besondere Art der Vergoldung kommt bei der Fabrikation der ächten und halbächten gelben Lyonischen Waaren vor; es werden

[illegible] Silber oder Kupferstäbe mit dicken Goldblättern belegt [illegible] und erhitzt, wodurch das Gold ganz fest anhaftet und [illegible] zu Draht auszuziehenden Metall sich [illegible] dicke Decke ausstreckt, und dieses stets einhüllt.

Die kalte Vergoldung kann auf trockenem und nassem [illegible] werden. Trocken geschieht sie mit fein zertheiltem [illegible] Golde auf Silber oder Messing ꝛc., das durch Verbrennen [illegible] Lappenläppchen, die mit Chlorgoldauflösung getränkt [illegible] werden, dargestellt wird. Man reibt das Goldpulver [illegible] mit Kochsalzauflösung befeuchteten Korkholzes ein, und [illegible] die vergoldete Fläche. Auf nassem Wege vergoldet man [illegible] mittelst einer Auflösung von neutralem salzsaurem Quecksilber [illegible] in Salpetersäure, in welchem man Gold auflöst; [illegible] zur Syrupsdicke abgedampfte Auflösung wird das [illegible] eingetaucht. Kupfer, Tomback und Messing taucht man [illegible] Chlor-Goldauflösung oder in Goldäther, aus denen [illegible] Gold metallisch niederschlägt. Eisen und Stahl können ebenfalls [illegible] Goldäther schwach vergoldet werden.

Die falsche Vergoldung des Kupfers besteht darin, daß [illegible] Kupferstäbe mit einem Amalgam aus 1 Th. Zink und 12 Th. Quecksilber und etwas Weinstein und Salzsäure siedet. Berzelius (Lehrbuch Bd. II. S. 315) findet es nicht erklärlich, warum [illegible] Falle nach einer entgegengesetzten Ordnung das Zink durch [illegible] niedergeschlagen wird.

Messing bekommt eine schöne goldähnliche, starkglänzende Farbe, wenn man es wenige Augenblicke in ein Gemenge von Salpetersäure

Capitel XXIII.

mium. Binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

Die Metalle, welche in den letzten Kapiteln dieses des abgehandelt werden, finden sich alle in dem rohen inerz. Den trefflichen Untersuchungen von Berzelius n wir es zu verdanken, daß jetzt eine detaillirte und ge- nde Geschichte dieser Metalle geliefert werden kann. Wir en zuerst Osmium betrachten, und dann Iridium, Pal- im, Rhodium und zuletzt Platin folgen lassen. Diese nung ist vorzüglich geeignet, diese Metalle in analyti- Hinsicht zu betrachten. Es braucht hier kaum mehr Rede von den Verbindungen derselben mit bereits auf- hrten Metallen zu seyn; nur das Platin allein kommt eilen in Verbindung mit einigen vor. Die Trennung r Metalle von einander ist übrigens eine der schwierig- Aufgaben der analytischen Chemie.

2328. Das Osmium ist eines der zwitterartigen Me- , welches auch füglich unter die nichtmetallischen Körper n dem Arsenik gestellt werden kann, eben so gut aber unter die Metalle und zwar neben diejenigen, welchen es beigesellten. Es hat äusserst merkwürdige Eigenschaf- aufzuweisen, und kommt gewöhnlich als Osmium-Iri- n in Begleitung von Platin vor. Seine Entdeckung ver- t man Tennant.

Weiter unten wird gezeigt werden, wie aus jener bindung die Osmiumsäure gewonnen wird, die wir hier schon vorhanden voraussetzen.

Berzelius stellt das Osmium aus der Osmiumsäure dar, die er durch Quecksilber reduzirt. Man nimmt zu diesem Behufe eine Auflösung von Osmiumsäure in Wasser, fügt so viel Salzsäure hinzu, daß alles Quecksilberoxyd in Chlorid verwandelt wird und ausserdem noch eine noch größere Menge Quecksilbers als zur Reduktion erforderlich ist. Die Osmiumsäure wird durch das Quecksilber reduzirt, es bildet sich ein Niederschlag, der ein pulveriges und flüssiges Osmiumamalgam nebst Chlorquecksilber enthält. Wird dieser Niederschlag in einer Röhre erhitzt, in welche man trocknes Chlorgas leitet, so entbindet sich das Quecksilber nebst dem Cholquecksilber und das Osmium bleibt als schwarzes mattes Pulver zurück.

Die Flüssigkeit, welche nach der Zersetzung durch Quecksilber zurückbleibt, enthält noch Osmium. Um dieses zu gewinnen, sättigt man das Ammoniak, dampft zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße. Das Quecksilber und der Salmiak verflüchtigen sich, während das Osmiumoxyd durch das Ammoniak reduzirt wird und als Metall zurückbleibt.

Kein Verfahren zur Darstellung des Osmiums ist so bequem, als das von Berzelius jüngst beschriebene. Man zersetzt nämlich in einem verschlossenen Gefäße durch Erhitzung das Doppelsalz von salzsaurem Osmiumoxyd und

n ungefähr 10; als Pulver aber hat es nur eine Dich-
it von 7.

Das Osmium oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Tem-
tur; ja selbst bei 100° oxydirt es sich noch nicht im
erstoffgas; dagegen entzündet es sich als Pulver bei
höher gesteigerter Temperatur. Im dichten Zustande
krt es sich auch bei hohen Hitzgraden, aber ohne Erglühen.

Die Salpetersäure löst es langsam auf, wenn es noch
im Feuer gewesen ist; es bildet sich dann Osmium-
. Das Königswasser wirkt noch kräftiger, darauf ein
bildet ebenfalls Osmiumsäure aber kein Chlorid. Ist das
ium einmal stark erhitzt worden, so wird es von den
ren nicht mehr angegriffen.

Salpeter und Kali verwandeln dieses Metall unter
wirkung der Luft in Osmiumsäure und bieten eigentlich
beste Mittel zur Oxydation des im Feuer gewesenen,
des in natürlich vorkommenden Legirungen vorhande-
Osmiums dar.

2329. **Osmiumoxydul.** Als Hydrat ist es dunkel-
r. Es verliert sein Wasser bei beginnender Rothglut,
e daß sich dabei auch nur eine Spur von Oxyd subli-
:e. Die oxydirenden Körper wirken darauf ein, wie auf
Osmium selbst; brennbare Körper reduziren es dagegen.
n Hydrat löst sich langsam in den Säuren auf und giebt
nlich schwarze Solutionen. Diese krystallisiren nicht, son-
a hinterlassen beim Abdampfen grüne oder grünlichbraune
chscheinende Rückstände.

Man erhält dieses Oxyd, indem man das Doppelchlo-
von Osmium und Kalium durch Kali zersetzt. Einige
unden nachdem das Kali zugefügt worden, trübt sich die
flösung und setzt Osmiumoxydulhydrat ab, welches noch
das Kali enthält. Die Auflösung enthält dagegen noch
das Osmiumoxyd, das sie schmutzig gelbgrün färbt.
s Oxydul besteht aus

1 At. Osmium	=	1244,21	92,5
1 At. Sauerstoff	=	100,00	7,5
		1344,21	100

ſſigkeit in Kleinen, dem geschmolzenen Wachse ähn-
ſen. Die Auflösung ist farblos und besitzt alle
en der Säure.

Alkohol und Aether lösen die Osmiumsäure leicht
Auflösungen sind anfangs farblos, allein nach 24
st die Säure reduzirt, indem sich Osmium als
Pulver daraus absetzt. Der Talg und die Oele
selbe Wirkung hervor. Ueberhaupt reduciren alle
Körper diese Säure leicht, was manche sich dar-
Erscheinungen leicht erklärt. So z. B. wenn man
ure in eine mit eingeriebenem Glasstöpsel versehe-
bringt, so wird schon der mit Talg geschmierte
ch einigen Stunden schwarz, eben so das Papier
ift und nach längerer Zeit die den nahe stehen-
n befindlichen organischen Theile. Es geht dar-
wie äusserst flüchtig und leicht reduzirbar diese

Wasserstoff wird sie bei dunkler Rothglut ohne
en, reduzirt; allein sie läßt sich auch in diesem
chtigen, ohne reduzirt zu werden. Bei gewöhn-
peratur verwandelt sie den Schwefelwasserstoff in
d Schwefelosmium.

Gallustinctur und schweflichte Säure wird die
ure nur unvollkommen reduzirt und blau gefärbt.
s betrachtet die durch einen Ueberschuß von schwef-
re erzeugte blaue Substanz als ein schwefelsaures
von Sesquioxydul und Oxydul.

Osmiumsäure ist wahrscheinlich die beständigste der
stufen des Osmiums; sie entsteht, wenn man Os-
Sauerstoffgase erhitzt. Bringt man etwas Osmium
nd eines Platinbleches und hält es in eine Wein-
, so wird diese plötzlich, da wo sie das Metall
llglänzend, gleich dem brennenden ölbildenden Gase.
s sieht dieses Verhalten als besonders charakteri-
wodurch man das Osmium am besten erkennen
n findet es im Iridium wieder, wenn dieses
n Osmium enthält. Bei diesem Versuche oxydirt

sich das Metall zuerst; das erzeugte Oxyd verflüchti
und wird wieder in der Flamme auf Kosten des im
enthaltenen Wasserstoffs reduzirt; die Flamme enthä
in dem hellleuchtenden Theile Kohle und sehr fein
tes Osmium, welche ihr als starre Körper den ver
henden Glanz ertheilen. Die Osmiumsäure enthält

1 At. Osmium	1244,21	75,68
4 At. Sauerstoff	400,00	24,32
	1644,21	100,00

Man erhält gewöhnlich die Osmiumsäure, wen
die Rückstände des Platinerzes scheidet, die stets
dium-Osmium enthalten. Nach Wollastons Angab
man drei Theile pulverisirtes Iridiumerz und 1 Th. Ka
zusammen und bringt das Gemenge in einen kalten
Man erhitzt nun den Tiegel bis er stark rothglüht u
Masse teigig zu werden beginnt, wo sich dann
dämpfe entbinden. Man löst nun das Gemenge
nig als möglich Wasser auf, gießt dann die erhalten
sung in eine Retorte, die Schwefelsäure und Wasser
chen Theilen enthält. Die Schwefelsäure muß
dem im angewandten Salpeter enthaltenen Kali
men. Ein Ueberschuß von ersterer schadet nicht.
stillirt nun und erhält die sich verflüchtigende
in der Vorlage als weiße Rinde, die sich an den
derselben anlegt. Hier schmilzt sie nach und nach

in der Flüssigkeit ein alkalisches Chlorid vorhanden, so -d das Osmiumchlorid nicht zersetzt. Dieses Chlorür ent- t 1 At. Osmium = 73,76 und 2 At. Chlor = 26,24. Mit alischen Chloriden bildet es Doppelsalze, die sich leicht -stellen lassen, wenn man die aus Osmiumchlorid darge- lten in schwachem Weingeist auflöst. Wird diese Flüssig- destillirt, so erhält man einen Rückstand von Osmium die Doppelchloride des Chlorürs, die an ihrer grünen be erkannt werden.

2333. Osmiumsesquichlorür. Für sich kennt t diese Verbindung nicht, allein nach Berzelius erhält : sie, wenn das ammoniakhaltige Sesquioxydul durch zsäure aufgelöst wird. Durch Abdampfen der Auflösung lt man eine schwarzbraune unkrystallisirbare Masse, die sser und Alkohol gelblichschwarz färbt.

Der lösliche Rückstand, welcher bei der Reduktion der miumsäure durch Quecksilber und Salzsäure bleibt, scheint = Verbindung von Quecksilberchlorid Osmiumsesquichlorür seyn. Nicht nur das Quecksilber, sondern selbst das Zink das Eisen reduziren das auf solche Weise verbundene or-Osmium nicht. Die beiden letztern Metalle fällen das ecksilber, indem sie an dessen Stelle treten, ohne auf das or-Osmium selbst einzuwirken.

2334. Osmiumchlorid. Es wird auch gebildet, nn man Osmium in Chlor erhitzt; da es mehr Chlor ent- t und flüchtiger ist als das Chlorür, so wird es erst spä- erzeugt, und kondensirt sich weiter vorne in der Röhre, der der Versuch angestellt wird. Es ist ein dunkelrothes lver. Das Wasser löst es anfänglich auf, allein später setzt es dasselbe in Osmium und Osmiumchlorür, wodurch Auflösung von Gelb in Grün übergeht. Später zerfällt h das Chlorür wieder. Das Chlorid enthält 1 At. Os- um 58,43 und 4 At. Chlor 41,57. Es bildet mit dem Chlor- ium leicht darzustellende Verbindungen. Berzelius ngt gleiche Theile Chlorkalium und metallisches Osmium läßt bei gelinder Wärme Chlor darüber streichen. Hier- ch entsteht ein Doppelchlorid, das noch heiß schwarz er- eint, aber beim Erkalten die Farbe der Mennige annimmt.

Es enthält 1 At. Osmiumchlorid 69,45 und 1 At. Kali lium 30,55.

2335. Osmiumsesquichlorid. Berzelius nimmt die Existenz eines Chlorides an, das dem Sesquioxyd entspricht; isolirt ist es noch nicht dargestellt worden, man vermuthet es in gewissen, besonders merkwürdigen Doppelchloriden.

2336. Schwefelosmium. Die wässrige Lösung des Osmiumoxydes wird durch Schwefelwasserstoff in der Stelle zersetzt. Es setzt sich ein schwarzes Quadrisulphurid aus der Solution ab, wenn man etwas Säure zusetzt. Wird dieser Niederschlag getrocknet und im luftleeren Raume erhitzt, so verliert er Schwefel, erglüht, verkohlt und wird grau metallisch glänzend, ohne ein Gas zu entwickeln. Das rückständige Sulphurid ist zusammengesetzt aus 1 At. Trisulphurid und 1 Atom Bisulphurid.

Der Wasserstoff zersetzt in der Hitze zwar langsam vollständig das Osmiumsulphurid; es entbindet sich Schwefelwasserstoff und reines Osmium bleibt zurück. Es gibt noch andere, aber bisher nicht näher untersuchte Salze.

2337. Ammoniak-Osmium. Man erhält es, wenn man überschüssiges Ammoniak auf osmiumsaures Kali wirken läßt. Letzteres wird durch direkte Vereinigung der Bestandtheile dargestellt. Sobald man Aetzammoniak zu Osmiumsäure bringt, wird diese flüssige [illegible]

Osmiumsalze.

3. **Oxydulsalze.** Sie sind noch nicht näher un-
grün gefärbt und gewöhnlich auflöslich. Fast stets
sie etwas alkalische Salze, weil im Osmiumoxydul
das Alkali noch vorhanden ist.

schwefelsaure Salz bildet eine dendritische, grün-
im Wasser auflösliche Masse.

salpetersaure Osmiumoxydul ist firnißartig, durch-
grünlich und auflöslich.

phosphorsaure Salz ist dunkelgrün, pulvrig und
lich.

3quioxydulsalze. Sie sind braun und auflös-
andeln sich aber leicht in unlösliche basische Salze.
lten immer Ammoniaksalze. Das schwefelsaure Salz
und glänzend wie ein Firniß und krystallisirt nicht.

salpetersaure Salz ist pulvrig, braun und wenig
hitzt man es, so zischt es wie feuchtes Schießpulver.

ydsalze. Man kennt nur das schwefelsaure Salz,
an durch Behandlung des Schwefelosmiums durch
erschuß von Salpetersäure erhält. Destillirt man
ung ab, so bleibt das Salz als syrupartige, dun-
braune Masse zurück. Diese löst sich im Wasser
ckt zusammenziehend, röthet Lakmus und fällt das
um gelb. Durch Alkalien wird es nicht getrübt,
schweflichte Säure nicht blau gefärbt, wie dieß bei
umsäure der Fall ist.

Capitel XIV.

Iridium. Binäre Verbindungen und S[illegible] dieses Metalls.

2339. Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem [illegible] dium im rohen Platin entdeckt. Dieses Metall ist sehr [illegible] jedoch nicht so sehr wie das Rhodium. Das Iridium [illegible] dem Platin sehr; es ist halb dehnbar, sehr hart, aber [illegible] weniger schmelzbar als das Rhodium, hat auch mehrere [illegible] dationsstufen und oxydirt sich im fein zertheilten Zustande [illegible] serst leicht. Als dichte Masse ist es sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als selbst beim Rösten an der Luft unveränderlich. Es zersetzt das Wasser unter keiner Bedingung; [illegible] einfachen Säuren greifen es nicht an; sogar Königswasser wirkt, selbst wenn das Metall pulverförmig ist, nicht [illegible] ein; dagegen wird es durch Salpeter oder bei gleichzeitiger Einwirkung der Luft durch Aetzkali angegriffen, wobei [illegible] damit eine Verbindung, welche durch Wasser in [illegible]

Das ammoniakhaltige Wasser ist bestimmt, die Osmium-:e zu verdichten, welche sich während dieser Reaktion bil- und fortgeht. Man zerschlägt dann die Retorte, löst den kstand in kaltem Wasser auf, welches der basischen os- m- und iridiumsauren Verbindungen sich bemächtigt, rend die sauren Salze des Osmiums und Iridiums bei nicht angegriffenen Erze als unlöslicher Rückstand ver- ben. Man gießt die Flüssigkeit ab, und gießt Salzsäure ziemlich viel Salpetersäure zu, um die Bildung von or-Osmium zu vermeiden, indem dann dieses Metall ständig in flüchtige Säure verwandelt wird. Man bringt rauf die Flüssigkeit in eine gläserne Retorte, die in eine ältete Vorlage mündet und destillirt. Die Osmiumsäure bindet sich nun mit einem großen Theil des Säureüber- sses, und es bleibt dann Chloriridium gemengt mit Chlor- nium nebst einem Antheil Salzsäure zurück.

Auf dieselbe Weise wird das saure osmium- und iri- msaure Kali behandelt. Da aber die Anwesenheit von as nicht aufgelöstem Erze während der Destillation durch oßen eine starke Erschütterung der Retorte verursacht, so ß man die Auflösung bald abgießen. Die beiden Pro- kte dürfen übrigens nicht miteinander gemengt werden.

Ist die Destillation beendigt, so vereinigt man beide ickstände, filtrirt sie, giebt zur filtrirten Flüssigkeit Chlor- lium und dampft dann zur Trockne ab; zuletzt mengt man n trocknen Rückstand mit wasserfreiem kohlensaurem Na- n und erhitzt die Masse in einer Retorte, indem man das h noch verflüchtigende Osmiumoxyd auffängt. Das koh- saure Natron zersetzt nun das Chloriridium, so daß man s Rückstand ein Gemenge von Chlorkalium, Chlornatrium, hlensaurem Natron und Iridiumoxyd erhält. Im Wasser st sich dieser Rückstand mit Ausnahme des Iridiumoxydes nz auf. Dieses Oxyd hält jedoch immer noch Osmium rück, zuweilen auch Platin und Rhodium.

Das Platin schafft man durch Königswasser weg, in- m man so lange damit behandelt, bis sich nichts mehr da- on auflöst. Um das Rhodium abzuscheiden, schmelzt man ie Masse mit saurem schwefelsaurem Kali.

Dasjenige Osmium, was nun noch hartnäckig zurückgehalten wird, kann nur durch öfters wiederholte Reduktionen und Abröstungen weggeschafft werden. Man erhitzt daher das Iridiumoxyd bei gelinder Hitze in einem Strom von Wasserstoffgas bis zur vollständigen Reduktion und glüht dann das reduzirte Metall bis kein Geruch nach Osmiumsäure mehr wahrzunehmen ist. Diese Operation kann mehrmals Male wiederholt werden, wobei aber Weißglut sorgfältig vermieden werden muß, weil beide Metalle sich dann so innig verbinden würden, daß das Osmium sich durch Röstiren nicht mehr oxydiren würde.

Iridiumoxydul (Protoxide d'Iridium.)

2340. Es ist ein schwarzes schweres Pulver, das in Sauerstoff nur in der Rothglut entläßt. Es enthält

1 At. Iridium	=	1233,2	92,5
1 At. Sauerstoff	=	100,0	7,5
		1333,2	100,0

Von Kali wird es aufgelöst und die Auflösung erscheint blau oder purpurn; die Säuren greifen es nicht an. Man bereitet es, indem man Chloriridium mit konzentrirter Kalilauflösung digerirt, den Niederschlag wohl auswäscht, und dann mit einer Säure behandelt, um das noch anhängende Kali wegzuschaffen.

brennbaren Körper zersetzen es unter heftiger Detonation. Es enthält

2 At. Iridium	= 2466,4	89,16
3 At. Sauerstoff	= 300,0	10,84
	2766,4	100,0

Dieses Oxyd ist in den Säuren gänzlich unlöslich, dagegen verbindet es sich aber mit den salzfähigen Basen. Es wird gebildet, wenn man Iridium an offener Luft mit Salpeter und Kalihydrat glüht; die beste Bereitungsart ist jedoch, wenn man ein Gemenge von einem Theil Chloriridium-Kalium und 2 Th. kohlensaures Kali miteinander glüht. Man erhält so Chlorkalium und Iridiumsesquioxydul, die man durch Wasser voneinander trennt und um das Oxyd auch von den letzten Antheilen Kali zu scheiden, digerirt man es mit einer Säure.

Es existirt auch ein Hydrat dieses Sesquioxyduls, welches man aber stets nur mit etwas Alkali verbunden darstellen kann; es ist ein brauner voluminöser Niederschlag, der sich in Säuren auflöst und besondere Salze damit liefert, deren Auflösung zuweilen so dunkelbraun ist, daß sie einem Gemenge von Wasser und Venenblut gleicht. Man erhält dieses Hydrat durch Fällung des Iridiumsesquichlorürs durch ein Alkali; wendet man Ammoniak zur Fällung an, so explodirt das Produkt leicht durch Erwärmung.

Iridiumoxyd. (Bioxide d'Iridium.)

2342. Dieses Oxyd ist noch nie im isolirten Zustand dargestellt worden. Es besteht aus

1 At. Iridium	1233,2	86,05
2 At. Sauerstoff	200,0	13,95
	1433,2	100,00

Es scheint sowohl in den kohlensauren Alkalien als in den Aetzalkalien auflöslich zu seyn und bildet mit den Säuren eigenthümliche Salze.

Iridiumsesquioxyd. (Tritoxyde d'Iridiu

2543. Man kennt dieses Oxyd auch nur im verb denen Zustande. Es enthält

1 At. Iridium	1233,2	80,435
3 At. Sauerstoff	300,0	19,565
	1533,2	100,0

Das Hydrat desselben ist bräunlich oder gränlich g und enthält immer etwas Alkali, da dieses bei seiner Bi tung angewendet wird. Erhitzt man es, nachdem es trocknet worden, so verknistert es. Noch feucht wird es der Salzsäure aufgelöst. Man erhält es, wenn man e wäßrige Auflösung des Doppelsalzes von Anderthalb-Irid chlorid und Chlorkalium mit kohlensaurem Kali fällt, gelinde erhitzt.

Es existirt noch eine andere Oxydationsstufe des diums, die eine Verbindung des Iridiumoxydes mit Se oxyd zu seyn scheint; es ist dieses das blaue Iridium mehrerer Chemiker. Man stellt es dar, indem man bi bindungen des Iridiumchlorides mit andern Chloru mit überschüssigem Ammoniak behandelt. Man dampf Flüssigkeit ab, und wenn sich kein Ammoniak mehr det, so setzt sich das blaue Oxyd ab. Es ist in Sä mit dunkelblauer Farbe auflöslich.

so löst sich etwas davon auf, und dient als Beweis, daß Unlöslichkeit des Letztern nur von der Bereitungsart abgt. Dieses Chlorür enthält 1 At. Iridium 73,59 und 2 At. or 26,41 und verbindet sich leicht mit andern Chloriden.

Iridiumsesquichlorür. (Sesquichlorure d'Iridium.)

2345. Wird Iridium mit Kali und Salpeter geglüht, nachher mit Salpetersäure übersättigt, so setzt sich ein yd daraus ab, welches, nachdem es wohlausgewaschen in Salzsäure aufgelöst worden, Chlorür und Sesquirür bildet. Letzteres löst sich auf und färbt die Flüssigschwarzbraun. Man dampft zur Trockne ab, löst die sse wieder in Alkohol auf, der das Sesquichlorür aufmt, und erhält dann noch einen Rückstand von etwas iumchlorür — Chlorkalium.

Das Iridiumsesquichlorür krystallisirt nicht, bildet eine ärzliche zerfließliche Masse, die das Wasser gelbbraun t. Es besteht aus 1 At. Iridium 65,0 u. 3 At. Chlor 35,0. den alkalischen Chloriden bildet es Doppelverbindungen, aber durch einen Ueberschuß von aufgelösten kochenden ralkalimetallen vollständig wieder zersetzt werden kön- Es zerfällt dann das Sesquichlorür in Chlorür und rid, welche beide wiederum ihrerseits Doppelchloride Chlorkalium oder Chlornatrium bilden.

ridiumchlorid. (Bichlorure diridium.)

2346. Wird Iridium mit Kali und Salpeter geglüht, rydirt es sich und das erhaltene wohlausgewaschene Oxyöst sich in Königswasser auf, und wird dadurch in Chlorwandelt. Da die Auflösung stets etwas Chlorkaliumium enthält, so muß man sie abdampfen, um es wegzufen. Die abgedampfte schwarze Masse ist fast reines ridhydrat. Es verträgt eine hohe Temperatur, ohne sich rsetzen. Im Wasser ist es auflöslich und färbt dasselbe dunkelroth; auch vom Alkohol wird es aufgelöst, ver-

man eine Auflösung von Iridium mit aufge
so erhält man ein ähnliches Doppelchlorid,
unlöslich, aber im Wasser dagegen leicht a
sich in der Hitze gänzlich zersetzt, indem Ir
stand bleibt. Diese Verbindung enthalt 1
rid = 76 und 1 At. Salmiak = 24. Sie i
und die kleinsten Mengen können schon das
tin-Ammoniak roth farben. Vauquelin
davon 40,000 Th. Wasser merklich farben kö
moniak entfärbt sehr schnell die Auflösung die
einen Niederschlag zu erzeugen; auch das s
senoxydul entfärbt es auf der Stelle. Der
stoff, das Zink, das Eisen thun dasselbe, wäh
die Farbe wiederherstellt.

Schwefeliridium. (Sulfure d'i

2347. Das Iridium verbindet sich nic
dem Schwefel, allein man erhält ein Iridium
gleiche Theile Schwefel und salzsaures Iridium
Destillation unterworfen werden. Dieses Su
1 At. Iridium = 75,4 und 2 At. Schwefel =
Schwefel scheint das Iridium sich in eben s
nissen als mit dem Sauerstoff verbinden zu k
hält diese verschiedenen Sulphuride, wenn m
chenden Chloride durch Schwefelwasserstoff f

glut nicht abgiebt. Diese Sulphuride lösen sich entwe-
ı kohlensaurem oder ätzendem Kali, so wie in den Schwe-
'alien auf; fällt man sie aus diesen Auflösungen durch
Säure, so sind sie im Wasser auflöslich, es sey denn
freie Säure zugleich vorhanden ist.

Die auf nassem Wege bereiteten und nicht ausgetrock-
Sulphuride lösen sich schon in der Kälte ohne Rück-
in Salpetersäure auf und verwandeln sich in schwefel-
Salze, deren Natur nach der Beschaffenheit des an-
ndeten Sulphurides variirt; die erhaltene Auflösung
ılt bald dunkelgrünes schwefelsaures Iridiumoxydul, bald
ıes schwefelsaures Sesquioxydul, oder auch oranienfar-
ı schwefelsaures Oxyd.

hosphoriridium. Phosphure d'Iridium.

2348. Es hat diese Verbindung viel Ähnlichkeit mit
Iridiummetall; wird es an offener Luft bis zum Roth-
n erhitzt, so verbrennt es langsam, und verwandelt sich
osphorsaures Iridiumoxyd und Iridiummetall. Man
t es, indem man das Metall in Phosphordampf erhitzt.

kohleniridium. (Carbone d'Iridium.)

2349. Hält man ein Stück Iridium in eine Weingeist-
ne, so daß sie von allen Seiten umgeben ist, so bilden
uf dessen Oberfläche schwarze blumenkohlähnliche Wärz-
von Kohlenstoffiridium, die aus 1 At. Iridium 80,17
ı At. Kohlenstoff = 19,85 bestehen. Diese Verbindung ist
ırz und glanzlos wie Kienruß; sie verbrennt sehr leicht
hinterläßt metallisches Iridium, weshalb man bei der
itung, nachdem sie sich angesetzt hat, sie beim Heraus-
en aus der Flamme sogleich in kaltes Wasser tauchen

Iridiumlegirungen.

2350. Das Iridium verbindet sich in starker Hitze mit
ı Metallen; die dehnbaren können viel Iridium auf-
en, ohne dadurch ihre Duktilität zu verlieren. Behan-

Die unreinen Abänderungen sind körnig mi
und wiegen 15,78. Dieses Osmium-Iridi
mit dem rohen Platinerz vor.

Iridiumsalze.

2351. Die Iridiumsalze sind noch w
worden. Die Orydulsalze bilden sich, wenn
drat in Sauren auflost. Sie sind gewöh
krystallisiren nicht.

Von den Iridiumorydsalzen kennt man
felsaure Salz; es ist gelb, krystallisirt nicht
ser und Alkohol auflöslich. Die Auflösung
wird nicht durch die Alkalien gefällt, giebt ab
rium einen rostgelben Niederschlag, der schwe
Iridiumoryd gefärbter Baryt ist. Man berei
saure Iridiumoryd, wenn man Schwefelirid
tersäure auflöst und den Säureüberschuß ab
gelindes Glühen verliert es einen Theil se
verwandelt sich in basisches braunes Salz, we
durch Kalziniren des Schwefeliridiums erhal

Capitel XXV.

adium; binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

:352. Das Palladium gehört zu den edlen Metal-
d wurde im Jahre 1803 von Wollaston im rohen
: entdeckt. Es ist grauweiß und etwas heller als Pla-
Es steht in dieser Beziehung zwischen Platin und Sil-
ist sehr dehnbar und nicht sonderlich elastisch. Sein
Gewicht ist 11,3 im geschmolzenen Zustand, gewalzt
:n wiegt es 11,86.
Es ist unschmelzbar, selbst bei der höchsten Temperatur
r Oefen, schmilzt aber vor dem Knallgebläse. Sobald
Fluß kommt, kocht es, bildet Dämpfe und brennt dann
ankensprühen. Es bildet sich Oxydul bei einfacher Kal-
on des Metalls, erhitzt man aber stärker, so reduzirt sich
wieder. Durch Säuren wird es leicht angegriffen;
nzentrirte Salpetersäure löst es langsam ohne Gasent-
ng auf, wenn man nämlich die Flüssigkeit nicht erhitzt,
ch dann die salpetrichte Säure sich zersetzen würde.
onzentrirte Schwefelsäure löst es unter Mitwirkung der
ne auf. Vom Königswasser wird es sehr leicht aufge-
Von Salpeter und Kali wird es angegriffen. Es ver-
t sich mit dem Schwefel direkte unter Licht- und Wär-
twickelung. Läßt man eine geistige Jodauflösung auf
dium verdampfen, so schwärzt sich dieses; diese Er-
ung aber zeigt sich nicht auf Platin. Das Palladium
ndet sich direkte mit Phosphor und Arsenik und bildet
ungen mit den Metallen. Gegen Cyan äußert es eine
: Verwandtschaft.

Die Entdeckung des Palladium begleiteten bi
derbare Umstände. Nachdem Wollaston eine
Menge dieses Metalls dargestellt hatte, stellte er e
nem Londoner Kaufmann Namens Forster zum
aus, indem er zugleich eine kurze anonyme Ankündig
fügte, in welcher die Eigenschaften des neuen Meta
ständig und richtig angegeben waren. Diese unge
Weise der Bekanntmachung erregte einigen Zweifel
Richtigkeit der Entdeckung und Chenevix sucht
Zeit nachher in einer Denkschrift zu beweisen, daß d
liche Metall nichts weiter als ein Platinamalgam sey.
machte Wollaston sein Verfahren, das Palladi
zustellen, bekannt und allem Zweifel wurde nun
vorgebeugt.

Wollaston erhielt das Palladium indem er d
tinerz in Königswasser auflöste, die Auflösung zu
gung des Säureüberschusses abdampfte, das rück
Chlorid wieder in Wasser auflöste und nun zur
Cyanquecksilber tropfenweise zusetzte; es fiel dann
ladium als ein blaßgeiblich-weißes Pulver nieder.

Man kann auch das Palladium aus dem
abscheiden, der beim Fällen der Platinauflösungen
miak bleibt. Man fällt alle Metalle durch Zin
dann den Niederschlag durch Salzsäure und Wasser,

ppelchloride zu scheiden, mischt man es mit dem drei-
Gewichte Salmiak, glüht das Gemenge roth, und
n Rückstand aus. Es bleibt dann pulverförmiges
m zurück.

n das Palladium hämmerbar zu erhalten, muß das
stellte Metall mit Schwefel verbunden, und das
id, nachdem es geschmolzen worden, durch Umschmel-
Borax und etwas Salpeter gereinigt werden. Das
lpalladium wird dann bei schwacher Rothglut auf ei-
hen Ziegel geröstet; hat es die Konsistenz eines Tei-
nommen, so preßt man es zu einem länglich vier-
aber vollkommen flachen Kuchen zusammen. So
nun aufs Neue langsam und bei gelinder Rothglut
bis es schwammig erscheint; es entbindet sich wäh-
er Operation der Schwefel als schweflichte Säure,
3 dann, wenn die Hitze sich vermindert. Sobald der
rkaltet ist, schlägt man ihn mit einem leichten Ham-
die poröse schwammartige Beschaffenheit der Ober-
vernichten. Dabei muß es wiederholt erhitzt wer-
das Hämmern ganz gelinde und mit äußerster Vor-
ehen, bis es endlich stärkere Hammerschläge vertra-
. Nach und nach wird es auf diese Weise so dicht
, daß es durch die Walze gehen kann, um in Blät-
beliebiger Dünne ausgestreckt werden zu können.
s so dargestellte Metall ist aber, wenn es erhitzt
ner spröde, wahrscheinlich weil es noch etwas Schwe-
hält. Wollaston schmolz öfter das Palladium
wefel für sich allein, fand es aber dann so hart und
bearbeiten, daß er immer wieder das erste Ver-
rziehen mußte.

diumoxydul. (Oxide de palladium.)

3. Das Palladiumoxydul ist schwarz, metallisch-
und gleicht dem Manganüberoxyd. Es besteht aus

1 At. Palladium	=	665,89	86,94
1 At. Sauerstoff	=	100,00	13,06
		765,89	100,0

Durch starkes Glühen wird es reduzirt und [illegible] haltene Metall ist graugläuzend. Das Oxydul löst sich [illegible] sam in den Säuren auf, geht aber mit den Alkalien [illegible] Verbindungen ein. Man erhält es, indem man das [illegible] tersaure Palladium durch Erhitzen zersetzt und den Rü[illegible] gelinde glüht. Das Hydrat wird dargestellt, wenn [illegible] kohlensaures Alkali zu einer Auflösung desselben Sa[illegible] Ueberschusse zugiebt; es ist dunkelbraun. In gelinde [illegible] glut giebt es sein Wasser ab und bildet mit den [illegible] lösliche Salze.

Palladiumoxyd. (Bioxide de palladium)

2554. Dieses Oxyd, das man bisher nur in [illegible] dung mit andern Körpern erhielt, besteht aus

1 At. Palladium	665,89	76,9
1 At. Sauerstoff	200,0	23,1
	865,89	100,0

Es wird dasselbe erzeugt, wenn man entwe[illegible] saures oder ätzendes Kali nach und nach zu troc[illegible] palladium-Kalium gießt; es scheidet sich dann [illegible] dung von Palladiumoxyd mit Kali und Wasser [illegible] einem Kaliüberschusse löslich ist. Diese Auflösung [illegible] bald gallertartig und setzt viel mit Kali verbunden [illegible] Wäscht man dieses mit kochendem Wasser, so [illegible]

)et sich Salzsäure, und es bleibt dunkelgelber, in Wasser unlöslicher Rückstand, der wahrscheinlich ein Oxydchlorid länger fortgesetztes Erhitzen liefert zuletzt einen Metall- stand. Das Oxyd enthält

1 At. Palladium	665,89	60,03
2 At. Chlor	442,64	39,97
	1108,53	100,0

Das Palladium-Chlorür bildet Doppelchloride, z. B. Chlor-Palladium-Kalium, welches in vierseitigen Säu- krystallisirt. Es ist in Wasser auflöslich und in Alkohol öslich, weshalb letzterer es aus wäßrigen Auflösungen in m von krystallinischen, goldgelben glänzenden Blättchen erschlägt. Es besteht aus 1 At. Palladiumchlorür = 1 und 1 At. Chlorkalium = 45 69.

Das Chlor-Palladium-Natrium ist dem vorigen ähn- aber in Alkohol auflöslich und zieht aus der Luft Was- an.

Auch ein Chlor-Palladium-Ammoniak existirt. Es löst in Wasser und sehr wenig in Alkohol auf und bildet ein hfarbiges Pulver.

Iladiumchlorid. (Bichlorure de palladium.)

2356. Das Palladiumchlorid bildet sich, wenn man Enes Palladiumchlorür in Königswasser auflöst und die ssigkeit gelinde erhitzt. Es existirt nur im aufgelösten tand und erscheint dann ganz schwarzbraun. Man fand zusammengesetzt aus

1 At. Palladium	665,89	42,9
4 At. Chlor	885,28	57,1
	1551,17	100,0

Mit Wasser verdünnt, entbindet es Chlor und wird durch in Chlorür verwandelt. Durch Chlorkalium wird es h gefällt, wodurch es leicht vom Chlorür unterschieden rden kann. Das hierdurch erzeugte Doppelchlorid ist im ten Wasser wenig löslich, durch warmes Wasser aber rd es zum Theil zersetzt und es scheidet sich Salzsäure ab, ihrend Palladium als Oxyd niederfällt. Erhitzt man das

Chlorid bis zum Schmelzpunkt, so giebt es Chlor ab und verwandelt sich in Chlorür.

Schwefelpalladium. (Sulfure de palladium.)

2357. Diese Verbindung ist graulich-weiß, metallglänzend, schmelzbar und zersetzt sich durch Rösten allmählig; man erhält dann ein bräunlich rothes Pulver, welches schwefelsaures Palladiumoxyd zu seyn scheint, und sich bei sehr gesteigerter Temperatur reduzirt. Wollaston erhielt durch Schmelzen desselben mit Borax sehr cohärentes Palladium, das gehämmert, geschmiedet und gewalzt werden kann.

Dieses Sulphurid enthält 23,2 Schwefel. Man bereitet es, indem man entweder pulverförmiges Palladium mit Schwefel erhitzt oder eine Palladiumauflösung durch Schwefelwasserstoff fället.

Selenpalladium. (Séléniure de palladium.)

2358. Das Palladium verbindet sich leicht mit Selen unter Wärmeentbindung. Die Verbindung ist cohärent, schmilzt aber nicht. Vor dem Löthrohr verflüchtigt sich Selen und bei sehr hohen Hitzgraden schmelzt sie zu einem weißlichgrauen spröden Metallkorn zusammen, das noch Selen enthält.

Niederschlag; enthält es Kupfer, so reißt der Niederschlag etwas davon nieder und färbt sich dadurch grünlich. Es kann dann nur durch die oben bezeichneten Mittel wieder geschieden werden.

Palladiumcyanid. (Bicyanure de palladium.)

2360. Es ist blaßroth, nicht sehr beständig, und wird bereitet, indem man das früher erwähnte Palladiumchlorid-Chlorkalium durch eine Auflösung von Cyanquecksilber fället.

Kohlenpalladium. (Carbure de palladium.)

2361. Diese Verbindung erhält man, wenn man Palladiumblech in eine Weingeistflamme hält; sie ist schwarz und leicht reduzirbar.

Palladiumlegirungen.

2362. Mit Eisen, Zinn, Blei, Wismuth und Kupfer bildet das Palladium harte und spröde Legirungen. Das Palladiumsilber ist hart, aber nicht spröde; Goldpalladium ist dehnbar und härter als das Gold. Etwas Palladium zerstört schnell die Farbe des Goldes. Auch mit Nickel bildet es eine dehnbare Legirung.

Platin und Palladium vereinigen sich in allen Verhältnissen, das Platin wird aber dadurch minder dehnbar und härter.

Palladium und Quecksilber bilden zwei Amalgame: das eine ist flüssig und wird durch Schütteln einer bedeutenden Menge Quecksilbers mit einer Palladiumauflösung erhalten; das andere stellt sich als schwarzes Pulver dar und wird bereitet, wenn man Palladium durch Quecksilber fället, und ersteres im Ueberschusse vorhanden ist. In der Weißglühhitze zersetzt es sich.

Man fand das Palladium sowohl mit Platin als auch mit Gold verbunden in der Natur.

Palladiumsalze.

2363. Die meisten Palladiumsalze sind auflöslich; die Orydsalze sind noch wenig untersucht. Die Orydulsalze sind

roth oder bräunlichgelb, in Auflösung aber sind sie sehr intensiv gelblich roth. Durch Kali wird das Oxydul dann als oranienfarbiges Hydrat gefällt. Der Schwefelwasserstoff schlägt sie dunkelbraun nieder. Die das Platin fällenden Metalle, so wie auch das schwefelsaure Eisenoxydul fällen ebenfalls das Palladium als Metall. Diese Salze werden auch durch schweflichte Säure reduzirt, wenn man zugleich Wärme anwendet. Auf gleiche Weise wirkt der Alkohol reduzirend, wenn man ihn, mit Palladiumsalzen gemengt, destillirt. Cyaneisenkalium fällt das Palladium aus seinen Auflösungen gelb als Cyaneisenpalladium. Durch Quecksilber werden die Palladiumsalze farblos gefällt.

Die alkalischen Sulphuride erzeugen einen schwarzbraunen Niederschlag. Das Zinnchlorür trübt die Palladiumlösungen und fällt sie zuletzt braun; bei hinlänglicher Verdünnung erscheinen sie aber schön smaragdgrün.

Schwefelsaures Palladium erhält man durch Auflösung des Metalls mit Schwefelsäure, oder indem man durch diese Säure das salpetersaure Palladium zersetzt. Es ist roth, auflöslich, übrigens aber noch nicht genau untersucht. In der Rothglühhitze wird das Palladium durch saures schwefelsaures Kali angegriffen. Durch Kalzination des Schwefelpalladiums erhält man ein unlösliches basisch-schwefelsaures Salz.

Das salpetersaure Palladium ist leicht durch [illegible]

Capitel XXVI.

hodium; binäre Verbindungen und Salze dieses Metalls.

2364. Das Rhodium wurde im Jahr 1804 im ro- t Platinerz entdeckt; es ist sehr selten, denn es finden höchstens davon nur Viertausendtel in demselben, und Trennung ist sehr schwierig zu bewerkstelligen. Seine rbe ähnelt der des Platins. Es ist dehnbar, jedoch min- als das Platin und sehr hart. Nach dem Iridium ist das schwerschmelzbarste Metall, denn selbst vor dem Newinnischen Knallgebläse läßt es sich nur äusserst schwer melzen; es erweicht eigentlich nur in dieser ungeheuer ho- t Temperatur. Spez. Gew. = 10,6. An der Luft bei ge- hnlicher Temperatur erleidet es keine Veränderung; glüht n es aber als Pulver roth, so verwandelt es sich in ein in- mediäres Oxyd, das aus Oxydul und Oxyd zusammenge- zt ist. Dieses Oxyd reduzirt sich wiederum bei höherer mperatur. Von Säuren wird das Rhodium nicht ange- iffen, selbst nicht von konzentrirter Salpetersäure. Im insten Zustande greift auch das konzentrirte kochende Kö- gswasser es nicht an; dagegen wird es als Legirung von mselben aufgelöst. Der Salpeter greift es auf trocknem ege an, am leichtesten aber wird es von einem Gemenge s Salpeter und Kali in Oxyd verwandelt. Mit Schwefel, hosphor nnd Arsenik verbindet sich das Rhodium direckte, d mit mehreren Metallen bildet es meistens harte, spröde, lten hämmerbare Legirungen.

Behandelt man das Platinerz mit Königswasser und heidet aus der Auflösung das Platin durch Salmiak und

das Palladium durch Cyanquecksilber, so kann aus der ab-
ständigen Flüssigkeit das Rhodium gewonnen werden.

Zu dem Behufe fügt man zur Flüssigkeit Salzsäure,
um das überschüssige Cyanquecksilber und Kochsalz zu zer-
setzen. Man dampft dann zur Trockne ab, und wäscht die
Masse mit Alkohol aus. Es löst sich nun alles auf mit
Ausnahme des Doppelchlorides von Rhodium und Natrium,
das als schönes dunkelröthes Pulver zurückbleibt. Wird die-
ses getrocknet und in einem Strome von Wasserstoffgas er-
hitzt, so verwandelt es sich in Rhodiummetall und Kochsalz,
welches letztere durch Auslaugen davon getrennt werden kann.
Man hat dann Rhodium vollkommen rein.

Eine der charakteristischsten Eigeschaften des Rhodiums
ist die Wirkung, welche das doppelschwefelsaure Kali darauf
ausübt. Diese von Berzelius gemachte Beobachtung
kann vortheilhaft bei der Behandlung der Platinrückstände
auf Rhodium angewendet werden. Erhitzt man nämlich
Rhodium mit dem fünffachen Gewichte doppelschwefelsauren
Kali's, so wird es davon angegriffen, und es bildet sich
schwefelsaures Doppelsalz von Kali und Rhodium. Da
das Rhodium eine große Menge von doppelschwefelsaurem
Kali zu seiner vollständigen Oxydation bedarf, so muß man
den Tiegel von Zeit zu Zeit aus dem Feuer nehmen, Schwe-
felsäure hinzugeben, um wieder doppelschwefelsaures Kali
[illegible]

Glühen erhaltene Masse mit Salpetersäure behandelt, welche das Kali auflöst und das erzeugte Rhodium-Sesquioxyd zurückläßt und zwar als ein grünlich graues Hydrat. Es besteht aus

2 At. Rhodium	1302,8	81,28
3 At. Sauerstoff	300,0	18,72
	1602,8	100,0

Die übrigen Oxydationsstufen des Rhodiums sind salzähnliche Verbindungen, die aus veränderlichen Proportionen von Oxyd und Sesquioxyd zusammengesetzt sind.

Das erste dieser salzähnlichen Oxyde bildet sich, wenn man pulverförmiges Rhodium rothglüht; es vermehrt dann sein Gewicht um 15 ½ Prozent und verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches Oxyd zu seyn scheint. Fährt man mit dem Glühen noch fort, so vermehrt sich das Gewicht ebenfalls noch weiter, und zwar um 3 Prozent; indem sich ein neues Produkt bildet, das aus 3 At. Oxyd und 1 At. Sesquioxyd ($R^3O^3+R^2O^3$) zusammengesetzt zu seyn scheint.

Ein zweites salzähnliches Oxyd, bestehend aus 2 At. Oxyd und 1 At. Sesquioxyd ($R^2O^2+R^2O^3$) entsteht, wenn man das rosenfarbige Rhodiumchlorid durch eine kochende Kalilauflösung zersetzt. Es stellt sich als eine gallertähnliche, wasserhaltige, bräunlichgelbe ins Graue sich ziehende Masse dar. Bringt man dieses Oxyd mit Salzsäure zusammen, so erhält man ein auflösliches und unlösliches Chlorid.

Glüht man endlich ein Gemenge von Chlorrhodium-Kalium und kohlensaurem Natron, so verliert das Rhodiumoxyd, welches sich eigentlich bilden sollte, einen Antheil Sauerstoff und wird ein salzähnliches Oxyd, welches aus 1 At. Rhodiumoxyd und 3 At. Sesquioxyd ($RO+3R^2O^3$) oder aus 1 At. Oxyd u. 4 At. Sesquioxyd zusammengesetzt zu seyn scheint.

2366. Rhodiumchloride. Das Rhodiumsesquichlorid ist eine schwarzbraune nicht krystallinische Masse, die, ohne zersetzt zu werden, eine ziemlich starke Hitze verträgt; in sehr hoher Temperatur verwandelt sie sich in Metall und Chlor, ohne erst eine Zwischenverbindungsstufe zu bilden. An der Luft zerfließt sie zu einer braunen, syrupähnlichen

Flüssigkeit, die in Wasser aufgelöst schön roth erscheint, und metallisch adstringirend schmeckt. Dieses Sesquichlorid besteht aus 1 At. Rhodium = 651,4 und 3 At. Chlor 663,9.

Man bereitet es, wenn man aufgelöste Flußkieselsäure nach und nach einer Auflösung von Chlorrhodium-Kalium zusetzt; man hört mit dem Zusetzen auf, sobald sich noch ferner Fluor-Silicium-Kalium bildet. Die Auflösung wird dann filtrirt, zur Trockne abgedampft, mit Salzsäure versetzt und aufs Neue zur Trocknis abgedampft.

Ein anderes Chlorid erhält man durch Erhitzen des feinpulverisirten Metalls in einem Strom von Chlorgas. Es ist ein rosenrothes Pulver, das sich weder in Wasser noch Säuren auflöst, und aus $RCh^2 + RCh^3$ zusammengesetzt seyn scheint.

Das Rhodiumsesquichlorid bildet mit dem Chlorchlormetallen salzartige Verbindungen.

2367. Schwefelrhodium. Es ist bläulich rot metallisch-glänzend, schmelzbar und zersetzt sich durch stärkes Erhitzen nicht, wohl aber durch Kalziniren an der Luft und verwandelt sich in diesem Falle in Oxyd. Es enthält 1 At. Rhodium 76,4 und 1 At Schwefel 23,6.

Phosphor- und Arsenik-Rhodium sind sehr spröde und leicht zersetzbar durch Kalzination.

2368. Rhodiumlegirungen. Dieses Metall

stande dunkelroth, dagegen verdünnt erscheinen sie gelb, braun oder rosenfarb. Die Aetzalkalien bilden damit einen grünlichen, gelben Niederschlag von Sesquioxydhydrat; durch kohlensaure Alkalien werden sie nicht gefällt. Zink und Eisen schlagen das Rhodium metallisch nieder; schweflichte Säure trübt dagegen die Auflösungen gar nicht. Schwefelwasserstoff fällt aus den Auflösungen unter Erwärmung nach einiger Zeit Schwefelrhodium. Gelbes Cyaneisenkalium erzeugt keinen Niederschlag, eben so wenig Schwefelwasserstoffsaures Kali und Ammoniak.

Schwefelsaures Rhodium bereitet man durch Auflösen des auf nassem Wege dargestellten Schwefelrhodiums in Salpetersäure. Es ist im Wasser löslich, krystallisirt aber nicht, gleichwie die Doppelsalze von schwefelsaurem Rhodium-Kali, von denen man zwei Varietäten kennt.

Salpetersaures Rhodium erhält man durch Auflösen des Oxydes in Salpetersäure; es ist dunkelroth und unkrystallisirbar. Dagegen krystallisirt das salpetersaure Rhodium-Natron, welches im Wasser leichtlöslich, unlöslich aber im Alkohol ist.

Platin. Binäre Verbindungen dieses Metalls.

2370. Das Platinerz wurde langc
Metallurgen als eine werthlose Masse gan
lassen. Da indessen seine große Dichtigkeit
fallenden Eigenschaften nach und nach die
der Chemiker erregten, so untersuchte es Sch
1752 analytisch und erkannte darin ein neues
Weißgold nannte, dem aber der Name Plat
vom spanischen Wort plata (Silber) abgelei

Sehr große Mengen von Platin gienge
Gewinnung des Goldes zu Grunde, da man
daß das Gold damit verfälscht werden kon
schaffte. Nun aber sammelt man es sorgfalt
fähr 40 Jahren wird das Platin technisch an
fänglich hatte man mit großen Schwierigkeit
um es als schmiedbare Barren herzustellen;
aber ist dieß nicht mehr schwierig.

Die Einführung der Platingeräthschaft
ratorien brachte eine gänzliche Umgestaltung
tischen Chemie hervor Die kostbaren Platin
nun die Anwendung sicherer und leichter Me

hr zäh und unter allen Metallen wird es durch die Wär-
im wenigsten ausgedehnt. Sein spezif. Gewicht variirt;
eschmolzenen Zustand hat es 19,5, gewalzt oder gehäm-
aber geht dasselbe bis zu 21,4 oder 21,5.

Im stärksten Feuer eines Ofens ist es unschmelzbar,
ch kann es vor dem Knallgebläse ohne Schwierigkeit zum
ie gebracht werden. Sobald es geschmolzen ist, sprüht es
allen Seiten Funken, die in der Luft brennen, als
n sich Oxyd dabei bildete. Man kann es selbst zu ei-
Korn in einem kohlengefütterten Tiegel zusammen-
:lzen, es ist aber dann spröde und brüchig, was von ei-
geringen Gehalt an Kiesel herrührt. Das Platin ist
verflüchtigbar. Es oxydirt sich in der Luft weder bei
ähnlicher Temperatur, noch in hohen Hitzgraden. Das
er zersetzt es unter keiner Bedingung. Von Salpeter-
: wird das reine Platin nicht angegriffen, dagegen löst
ch darin auf, wenn es mit andern in dieser Säure lös-
n Metallen, wie z. B. mit Silber legirt ist. Die Schwe-
are und Salzsäure greifen es nicht an; konzentrirtes
gswasser wirkt dagegen sehr kräftig darauf ein; man
tet dieses zu dem Behufe aus 1 Th. Salpetersäure und
Salzsäure.

Von den Alkalien wird es in der Glühhitze angegriffen,
Natron jedoch schwächer als vom Kali und von diesem
erum minder stark als vom Lithion. Der Salpeter zeigt
Einwirkung darauf, noch stärker aber ein Gemenge
Salpeter und Kali; ebenso die höheren Schwefelungs-
n der Alkalimetalle.

Der Schwefel wirkt nicht auf Platin in Masse, wohl
auf das fein zertheilte Metall. Phosphor und Arsenik
inden sich leicht damit. Mit Chlorgas vereinigt es sich
kte ohne Wärmeentwickelung. Mit mehreren Metallen
et es Legirungen.

Man erhält das Platin in verschiedenen Kohäsionszu-
den, und dann zeigt es so besondere und veränderliche
enschaften, daß dieselben hier eine nähere Betrachtung
dienen. Man unterscheidet in dieser Beziehung das Pla-
als dichte Masse, den Platinschwamm, das gefällte Pla-

serstoffgas zu bewirken. Es erglüht dann
macht dasselbe explodiren. Diese Wirkun
rer, wenn man die zusammengerollten
konzentrirter Salpetersäure erwärmt un
Nachdem es wiederum erkaltet ist, wirkt
als vor dieser Behandlung.

Das schwammartige Platin rührt v
des salzsauren Platin-Ammoniaks mittel
stellt sich als sehr poröse, wenig zusammenh
me dar. In einem Gasgemenge von Sa
serstoff erglüht es plötzlich und bewirkt u
chemische Vereinigung desselben. Ein noc
des Produkt erhält man durch Verbrennen
saure Platinauflösung getauchten Papiere
Asche enthält sehr feinzertheiltes Platin, d
die Verbindung beider Gase zu bewirken,
besitzt.

Fällt man eine sehr saure Platinauf
so erhält man sehr feines Platinpulver, d
dige Eigenschaft in einem wahrhaft außer
besitzt. Die kleinste Menge davon reicht sc
gemenge zur Explosion zu bringen.

Unter allen Platinarten zeigt jedoch
nanntes Platinschwarz Eigenschaften,
besonderen Aufmerksamkeit werth sind. U
zu erhalten, muß man reines Chlorplatin

das man noch mit etwas Alkohol kocht, um die Reak-
zu beendigen, und hierauf nun abwechselnd mit Salz-
e behandelt, um das Kali wegzuschaffen, und mit Kali
die Salzsäure fortzubringen; zuletzt wird es mit Wasser
zekocht, um es von Chlorkalium zu reinigen. Das Aus-
n mit Wasser wird 4—5 mal wiederholt, und zuletzt der
stand in Platinschälchen getrocknet, so daß der Kontakt
inem Filter oder irgend einem andern organischen Stoffe
ieden wird.

Das erhaltene schwarze Pulver ist körnig und rauh;
er Luft oder im Sauerstoffgase entzündet es sich nicht,
mit Wasserstoff in Berührung, vermag es kein Wasser zu
n; stark an der Luft geglüht, verliert es nicht an Gewicht.
er Kali noch Salzsäure bewirken eine Veränderung an
elben; mit Hilfe der Wärme kann es leicht in Königs-
er aufgelöst werden, und verwandelt sich dann in Chlor-
n. Mit etwas Alkohol befeuchtet, zeigt es kein Aufbrau-
sobald man aber den Versuch an offener Luft oder noch
r im Sauerstoffgase anstellt, so erglüht es lebhaft und
t glühend so lange noch Alkohol vorhanden ist, und die-
verwandelt sich in Essigsäure. Diese Erscheinung ist zu-
h von Sauerstoffabsorption begleitet.

Läßt man an offener Luft einen Strom Wasserstoff auf
s Pulver gehen, so entzündet sich das Gas augenblicklich;
kleinste Körnchen von Platinschwarz bewirkt schon dasselbe.
ies Platinpräparat absorbirt die Gase im hohen Grade;
Wasserstoff absorbirt es z. B. das 745fache seines
ums.

Platinerz kommt an verschiedenen Punkten der Erde
, immer aber in demselben Sande, der zugleich Gold
Diamanten führt. Man findet es in Choco, in Peru, in
ilien nahe bei Santa-fé de Bagota. Boussingault fand
lbst erst vor Kurzem einen Platingang auf. Jüngst erst
den zwei andere Orte des Vorkommens von Platin in
irien am Fuße des Uralgebirges entdeckt; es findet sich
lbst auch wie in Amerika im goldführenden Sande.

Alle amerikanischen Platinerze sind sich gleich, und die
ischen unterscheiden sich nur wenig davon. Die erstern

diese das auf der Oberfläche sich befindlich
nimmt.

Die Mischung dieser Erze ist sehr
Zuweilen findet man etwas hämmerbare
wiegen. Sie enthalten noch Palladium, I
mium. Es giebt auch Körner, welche aus
dium und Platin bestehen und das Pall
Sie sind mit andern gemengt, lassen sich
stichen davon sondern; ihre Struktur ist fa
det sie nur selten und ziemlich klein. In
wiederum herrscht das Iridium vor; sie en
bloß noch Osmium, gleichen den Platinl
spröde. Sie wiegen 19,5. Man findet en
blättchen, sowie Goldamalgam, welches vor
des Erzes herrührt. Und endlich ist das
senglimmer, Chromeisen, Titaneisen, Schwef
felkupfer gemengt.

Platinoxydul. (Protoxide de

2371. Das Oxydul ist schwarz, sehr
gleicht der Kohle. Es zersetzt sich leicht,
hend wird und zwar mit einer Art von D
Schwefelsäure und Salzsäure lösen es auf
Pflanzensäuren im Augenblicke seiner Ent
brennbare Körper wird es leicht reduzirt.
es mit Säuren bildet

Das Oxydul kann nur schwierig rein dargestellt wer- Am besten gelingt die Bereitung, wenn man Platin- ür durch überschüssiges Alkali zersetzt. Das Oxydul löst n dem Alkaliüberschusse auf und färbt ihn grün. Durch vefelsäure wird es wieder aus dieser Auflösung als rzes Hydrat gefällt.

Platinoxyd. (Peroxide de platine.)

2372. Das Platinoxyd ist schwarz. Es bildet mit er ein röthlichbraunes Hydrat, das dem Eisenoxyd ähn- ist, verliert aber diesen Wassergehalt sehr leicht durch tzung. Es verbindet sich sowohl mit Alkalien als mit ren, selbst mit den alkalischen Erden, so wie überhaupt den basischen Oxyden. Es ist demnach leicht begreiflich, man es nur schwierig rein erhalten kann. Um es zu ten, zersetzt man das salpetersaure Oxyd durch Natron, n man von diesem Alkali nach und nach so viel zugießt, as Salz zur Hälfte zersetzt ist. Das Platinhydrat fällt r, und die Flüssigkeit enthält nun ein Doppelsalz. De man einen Ueberschuß anwenden, so erhielte man h salpetersaures Platin als Niederschlag. Dieses Oxyd lt

1 At. Platin	1233,2	86,05
2 At. Sauerstoff	200,0	13,95
	1433,2	100,00

Nach Edmund Davy soll auch ein zwischen beiden hnten Oxyden stehendes Platinoxyd existiren, das sich em Rückstande findet, der nach der Einwirkung der Sal- rsäure auf Ammoniumplatin bleibt. Berzelius glaubt , daß sich dasselbe bilde, wenn man Platin mit Alkalien e, allein die Eigenschaften dieses Oxydes sind so ver- rlich, daß man es eher als ein bloßes Gemenge aus beiden vorerwähnten Oxyden annehmen darf.

Platinchlorür. (Chlorure de platine.)

2373. Man bereitet dieses Chlorplatin indem man eine tinauflösung in Königswasser zur Trockne abdampft.

und verwandelt sich in auflösliches Chlori
Platin. Zugleich löst sich auch viel Chlor
res in einer Chloridsolution löslich ist.
wird es vollständig zersetzt. Die kaustis
setzen es gleichfalls, indem sie Oxydul
das sich im Alkaliüberschuß mit grüner F
mengt man aufgelostes Platinchlorür mit e
Chlorkalium, so bildet sich Platinchlorur
welchem ersteres die Rolle einer Säure sp
dung krystallisirt in rothen Prismen, die
ser, aber nicht im Alkohol auflösen. Sie
Platinchlorur 64,23 und 1 At. Chlorkaliu

Auf gleiche Weise erhalt man Plat
trium was unkrystallisirbar und sehr lösli

Platinchlorur — Salmiak wird ebe
es krystallisirt sehr schön. Eine Verbi
platin und Ammoniak ist im Wasser unl
Alkohol und selbst in Salzsäure; sie bild
überschüssiges Ammoniak einer Auflösung
in Salzsaure zugiebt. Dieses Salz ist g
unkrystallisirbar; es enthalt 1 At. Platinch
4 At. Ammoniak = 11,54.

Platinchlorid.

Hitze verwandelt es sich in ein salzartiges Chlorid, in- es Chlor verliert; durch stärkere Hitze wird es Chlorür. Rothglut verjagt alles Chlor daraus, so daß zuletzt nur in als schwammförmige Masse zurückbleibt. Das Chlo- st als eine Säure zu betrachten und bildet sehr bestimmt ıkterisirte Doppelchloride mit den basischen Chloriden. nthält 1 At. Platin = 58,22 und 4 At. Chlor = 41,78.

In konzentrirten Auflösungen ist das Platinchlorid elroth, gelb aber in sehr verdünnten Solutionen. Es ı Wasser sehr auflöslich und krystallisirt beim Erkalten ıs in Säulen. Ganz säurefrei ist dieses Chorid sehr rig darzustellen. Gießt man konzentrirte Schwefelsäure ıe konzentrirte Platinlösung, so erhält man wasserfreies id als Niederschlag.

Giebt man salpetersaures Silber zur Auflösung so fällt Platin nieder, und man hat ein Gemenge von Chlorsil- und Chlorplatin. Behandelt man diesen Niederschlag Salzsäure, so löst sich alles Chlorplatin wieder auf. salpetersaure Quecksilberoxydul bringt dieselbe Wir- hervor.

Das Platinchlorid ist im Alkohol auflöslich.

Man bereitet es, indem man das Platin in Königs- r auflöst und zur Trockne abdampft. Es verbindet sich em Chloriden der Alkali- und Erdmetalle. Diese Ver- ıngen werden durch Hitze nur dann zerstört, wenn die peratur höher ist, als die, welche zur Zersetzung der chen Chloride erforderlich ist; es verwandelt sich dann Chlorplatin in metallisches Platin.

Platin—Kalium-Chlorid. (Chloroplatinate de sium). Es ist pulverig, zitrongelb, im Wasser wenig lös- nd unauflöslich im Alkohol. Ungesäuertes Wasser löst we- avon auf. Durch Schwefelwasserstoff und schwefelwasser- aure Salze wird es zersetzt, und durch Wasserstoff in der reduzirt. Man erhält es durch Vermischen konzentrirter ösungen beider Chloride als körniges gelbes Pulver, krystal- h aber läßt es sich darstellen, wenn man es in viel kochendem ser auflöst, und die Auflösung sehr langsam wieder erkalten

de sodium). Diese Verbindung ist sehr
im Alkohol auflöslich. Sie ist ganz ähnl
zusammengesetzt, enthalt aber ausserdem
100 Th. finden sich Chlornatrium, 20,8.
und Wasser 19,2. Sie krystallisirt in du
ben Saulen, verliert in höherer Temp
zieht es aber bei gewöhnlicher Tempera
wieder an.

Salzsaures Platin-Ammonia
Aus dieser Verbindung wird das metallis
sen dargestellt. Es ist ein dem Platin
ähnliches gelbes Pulver, das im Wasser
als dieses. Im Alkohol ist es gleich dem
lich. In der Rothglut wird es zersetzt
reines schwammiges Platin. Es entbind
stoff, Salzsäure und Salmiak. Das Kali-P
Königswasser nicht zersetzt, wohl aber
Es bildet sich Chlerstickstoff; man muß d
tig zu Werke gehen, um alle Gefahr zu
Verbindung besteht aus 1 At. Salmiak
Platinchlorid = 75,9 und enthalt 44,32 P
enthalt kein Wasser und krystallisirt in O

Platin—Barium-Chlorid. (
barium). Dieses Salz setzt sich in Form g
wenn man ein Gemenge von wässriger C
und überschüssigem aufgelösem Chlorbar

ene Masse ihr Krystallwasser und wird zersetzt in Platin
Chlorbarium, welche als Rückstand bleiben.

Platin-Strontium-Chlorid. (Chloroplatinate strontium.) Man bereitet es auf gleiche Weise. Es ist sehr ich im Wasser und nimmt schwierig eine regelmäßige Kry- form an.

Platin-Calcium-Chlorid. (Chloroplatinate de cium.) Auch dieses wird auf vorbesagte Weise bereitet, es aber krystallisirt zu erhalten, muß man Chlorcalcium Ueberschusse anwenden, die Flüssigkeit bei gelinder Wär- abdunsten und die erhaltene Krystallmasse auf Fließpa- legen, um das adhärirende und deliquescirende Chlor- ium davon absorbiren zu lassen. Die Krystalle haben schiedene Form. Gelinde erhitzt zerfallen sie, an der Luft r ziehen sie von selbst wieder Krystallwasser an.

Platin-Magnesium-Chlorid. (Chloroplatinate magnesium.). Es wird wie die vorigen bereitet, ist bgelb und verschieden krystallisirt. Gelinde erhitzt zerfällt nicht; in starker Hitze aber verwandelt es sich in ein rutzig gelbbraunes Pulver, das durch Absorbtion der tfeuchtigkeit seine vorige Farbe wieder annimmt, und ammenhang bekommt. Begießt man das Pulver mit sser, so zeigt sich dieselbe Erscheinung unter Wärme- bindung.

Die Verbindungen des Platinchlorids mit Chloreisen, orzink, Chlorkadmium ꝛc. sind mit diesem isomorph und h gelb gefärbt.

Schwefelplatin. (Sulfure de platine.)

2375. Das Schwefelplatin kann auf trocknem Wege gestellt werden, indem man Platinschwamm mit Schwe- blumen erhitzt. Es ist schwarzgrau, schwach metallisch- nzend und ziemlich schmelzbar. Starke Hitze zersetzt es zt vollständig, wohl aber die Kalzination an der Luft. entspricht dem Oxydul und enthält 1 At. Platin = 85,8 1 At. Schwefel = 14,2.

Auf nassem Wege erhält man ein Doppeltschwefelpla- , wenn man Schwefelwasserstoff in eine Platinauflösung

Kalzination desselben verflüchtigt sich das S
es bleibt reines Platin zurück. Die Pl
den durch selenichtsaure Salze angegriffen,
rothglühet, ja sogar durch selenichtsaures Al
man es darin zur Trockne abdampft. Die
verwandelt sich in Selenid und wird brau
den Tiegel wieder von Selen zu reinigen,
unbedeckt tüchtig aus.

2377. Phosphorplatin. (Phosph
Es ist bläulichgrau, schmelzbar, spröde, u
Hitze zum Theil wieder zersetzt, vollkommen
haltendes Kalziniren an der Luft. Man bere
rinschwamm und Phosphor *).

2378. Arsenikplatin. (Arsèniure d
ist grau, dunkler als das Platin und spröde
mehrere Verbindungen dieser Art darstellen.
z. B. 2 Th. Platin, 2 Th. arsenichte Säure
so erhält man arsenikfaures Kali und ein P
stehend aus 1 At. Platin 88,8 und 1 At. Ar
wiegt 16,4, ist in der Rothglut schmelzbar
in starker Hitze, jedoch nie vollständig, indem
bindung mit geringerem Arsenikgehalte zurück
Kalzination wird es zwar leicht, allein nur
gewissen Punkte zersetzt, denn die letzten S
senik lassen sich nie gänzlich daraus verjag
lang wurde dieses Verfahren für das geeign

stellung des Platins gehalten, jetzt aber hat man es wieder gänzlich aufgegeben.

2379. Kieselplatin. (Siliciure de platine). Erhitzt man Platin mit Kieselerde und Kohle in einem irdenen Tiegel, so schmilzt das Metall und es erzeugt sich ein wahres Kieselplatin, welches nicht mehr dehnbar ist.

2380. Borplatin. (Borure de platine.) Man erhält es, indem man Platinschwamm mit Borsäure und Kohle zusammenschmelzt.

2381. Knallplatin. (Platine fulminant). Man kennt zwei Bereitungsarten für dasselbe, es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß die beiden dadurch erzeugten Produkte nicht identisch sind. Proust erhielt Knallplatin, indem er Kali auf ammoniakhaltiges Chlorplatin wirken ließ. Das Produkt detonirt minder leicht als das Knallgold und es ist möglich, daß es Chlor enthalte.

Edmund Davy bereitet dagegen das Knallplatin auf ähnliche Weise wie das Knallgold aus dem Goldoxyd. Er bereitet zuerst schwefelsaures Platin aus Schwefelplatin und Salpetersäure und fügt dann der Auflösung Ammoniak im Ueberschusse hinzu. Es bildet sich ein Niederschlag, welchen man mit einer starken Aetzkalilösung kocht, und nach und nach zur Trockne abraucht. Man rührt den Rückstand nun mit Wasser an, bringt ihn auf ein Filter und wäscht ihn wohl aus. Das Produkt ist ein braunes oder schwarzes Pulver, welches bei 204°C heftig detonirt. Das Wasser wirkt nicht darauf ein, und die Säuren zersetzen es, ohne ein Gas zu entbinden; es bilden sich in diesem Falle Ammoniaksalze. Chlor und Schwefel zersetzen das Knallplatin ebenfalls in der Hitze. Es enthält 73,7 Proz. Platin. Sieht man es für ein hydratisches, ammoniakhaltiges Stickstoffmetall an, so ist es aus 3 At. Platin, 4 At. Stickstoff, 3 At. Ammoniak und 12 At. Wasser zusammengesetzt, und hat dann in 100 Th. Platin 71,8, Stickstoff 7,0, Ammoniak 8,3, Wasser 12,9.

Platinlegirungen.

2382. Verbindet sich das Platin mit andern Metallen, so zeigen sich während der Vereinigung alle Erscheinungen,

girung, welche die schönste Politur annimmt.
Platin enthält, wird dadurch sehr zäh und e
Platin mit Eisen verbunden, so wird es wei
freien Zustande von den Säuren angegriffen
von der Salpetersäure aufgelost werden.

Mit Antimon bildet das Platin eine d
rung, die zum Theil durch Hitze, vollständig
zination an der Luft zersetzt wird.

Das Zinn vereinigt sich in allen Verhä
Platin und die Legirungen sind je nach de
mehr oder minder spröde und schmelzbar.
verbindet sich leicht damit; die Legirung zer
bei hohen Hitzgraden und es bleibt dann als
des Platin.

Wismuth und Platin bilden sehr spröd
durch Kupellation nicht vollkommen wieder

Mit Quecksilber verbindet sich das Pla
rig; am leichtesten bewirkt man die Vereinig
Platinschwamm oder sehr feinen Draht mit
der Hitze behandelt. Die Platindräthe, obgle
das Quecksilber, schwimmen auf diesem und
deshalb auf den Boden niederdrücken, wenn s
miren sollen. Das Quecksilber kann viel P
ohne seinen flußigen Zustand zu verlieren. E
ein weiches Amalgam darstellen, welches na

Kupfer und Platin vereinigen sich in jedem Verhältniß miteinander und bilden dehnbare oder spröde Legirungen von gelber oder weißer Farbe, je nach den Mischungsverhältnissen.

Das Silber vereinigt sich mit dem Platin in jedem Verhältniß. Die Legirungen sind schmelzbar und dehnbar, wenn das Silber vorherrscht. Von Salpetersäure werden sie angegriffen, und selbst das Platin vollständig aufgelöst, wenn das Silber in hinreichender Menge vorhanden ist. Auch von Schwefelsäure werden sie angegriffen; allein diese löst nur das Silber auf.

Gold und Platin können in jedem Verhältniß miteinander verbunden werden; die Legirungen sind schmelzbar. Das Platin zerstört die Farbe des Goldes, welche so empfindlich ist, daß man 2 Prozent Platin schon sehr deutlich bemerkt.

Platinsalze.

2383. Man kennt bis jetzt nur wenige Platinsalze, die sowohl durch das Oxydul, als auch durch das Oxyd gebildet werden. Die Oxydulsalze sind olivengrün und grünlich gelb; das Kali fället sie schwarz und der Niederschlag ist in einem Alkaliüberschuß grün auflöslich. Die Oxydsalze sind rothgelb oder braunroth; die meisten sind im Wasser löslich und können durch Weißglühhitze so zersetzt werden, daß sie ein Platinmetall hinterlassen. Das auf diese Weise bereitete Platin ist ganz locker und schwammförmig. Aus diesen Salzen wird das Platin auch durch Eisen, Zink und Kupfer gefällt. Der Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffsaure Salze schlagen sie schwarz nieder.

Durch die Alkalien werden sie nur unvollständig gefällt, weil basische Doppelsalze entstehen. Schwefelsaures Eisenoxydul bildet keinen Niederschlag, wenn nicht Quecksilber zugegen ist. Zinnchlorür fället sie nicht, färbt sie aber sehr intensiv roth, woran sie leicht erkannt werden. Ist die Auflösung verdünnt, so färbt sie sich gelb; ist sie aber neutral, so entsteht ein gelber Niederschlag; man erkennt daran noch kein Platin.

tallen ein, auch giebt es dasselbe, anfeu
wenn man es durch die Alkalien zersetzt. D
Oxydul wird wie das schwefelsaure Salz
es auch gleicht.

Das salpetersaure Oxyd ist dunkelbra
direkte Vereinigung des Platinoxydes mit
reitet, und wird leicht durch Abdampfen
Salz verwandelt. Es bildet basische Oxy
durch Alkalien zersetzt wird.

Analyse platinhaltiger K

2384. Das Platin wird immer als
tiv bestimmt, indem man es aus seinen
rein durch Eisen, Zink oder Quecksilber
Fall bekommt man es als Amalgam, das d
zersetzt werden kann. Auch durch Glühen d
kann es zur quantitativen Bestimmung d
Endlich kann man es auch als Platin — Ka
stimmen, wenn man dieses aus einer A
Flüssigkeit niederschlägt und den Niedersch
tig mit Alkohol auswäscht.

Das Platin läßt sich leicht von anderen
den. Vom Kupfer scheidet man es, indem
in Königswasser auflöst, und durch eine
Platin daraus fallet. Auch durch Salpeters

ıs Silber dann durch überschüssige Salzsäure. Sollte die uflösung nicht vollständig gewesen seyn, so wäre der Rückstand ines Platin. Platin und Gold können leicht geschieden wer- n: weder das eine noch das andere ist in Schwefelsäure ıer Salpetersäure auflöslich. Reines Gold wird nie durch alpetersäure angegriffen, dagegen löst diese Säure das atin auf, wenn es mit Silber verbunden ist. Man darf o die Legirung nur mit Silber versetzen, und sie mit Sal- tersäure behandeln; so erhält man das Gold allein im ickstand. Das Platin kann sodann aus der Auflösung rch Salzsäure geschieden werden.

2385. Treibt man platinhaltiges Silber ab, so bietet : Kupellation besondere Erscheinungen dar. Einige Pro- ıte Platin lassen sich leicht im Silber erkennen, denn das rn ist weder glatt noch glänzend, und minder weiß. Bei em Gehalt von 10 Proz. Platin ist der Blick sehr schwach d irisirt nicht. Ist nur 2½ Prozent Platin vorhanden, so nerkt man keinen Blick, das Korn sieht nicht wie reines lber aus und bleibt rauh. Um die Legirung von Silber) Platin zu kupelliren, ist eine bestimmte Menge Silbers hig und der Platingehalt darf ein Drittel nicht übersteigen.

Durch Kupellation kann man alle im Feuer oxydirba- Metalle vom Platin scheiden, Silber aber läßt sich auf ſem Wege nicht davon trennen. Man verfährt dabei folgende Weise. Die Legirung wird so hergestellt, daß auf zwei Theile Silber ungefähr einen Theil Platin oder ld enthält. Sollte sie einen zu geringen Platingehalt ha- , so setzt man statt dieses Metalls lieber Gold zu. Man bt nun die Probe bei sehr starkem Feuer ab, schlägt das n platt, walzt es dann aus und verwandelt es in ein birröllchen. Dieses wird nun in einen Probirkolben ge- ı, mit reiner konzentrirter Schwefelsäure 10 Minuten) gekocht und diese hierauf abgegossen. Man giebt n neue Säure darauf, läßt diese abermals 8—10 Minu- kochen und dekantirt wiederholt. Das Röllchen wird rein ausgewaschen und in einem kleinen absorbirenden zel, wie solche zu Goldproben gebraucht werden, roth ge-

Platin zu verfälschen; allein glücklicher We
Anwesenheit von Platin durch sehr einfache u
male bei der gewöhnlichen Probirmethode auffi
blickt nicht, ist matt und grau. Es ist ferner
krystallinisch. Bei der Scheidung mit Sal
sich diese strohgelb, und es setzt sich schwar
am Boden des Kolbens ab. Fallet man die
tersaure Silberauflösung durch Salzsäure, f
sser und sagt nun zum Filtrat Salmiak, so
nen gelben Niederschlag. Diese Erscheinung
Gegenwart des Platins. Handelt es sich abe
titative Bestimmung, so stellen sich derselbe
rigkeiten entgegen, wenn man auf trocknem
will. Man muß zuerst das Mischungsverhä
rung wenigstens ungefähr bestimmen, und
aufmerksame Prüfung der physischen Eigens
rung. Sollte hierzu jedoch die nöthige Ueb
nimmt man zu folgendem Mittel seine Zuflu

Man löst die Legirung, welche Kupfer
und Platin enthalten kann, in Königswasser
Erwärmung auf, verdünnt die Solution mit
trirt dann. Das auf dem Filter bleibende
die Menge des vorhandenen Silbers. Die
keit wird nun mit einem gleichen Volum A
und derselben dann Salmiak im Ueberschusse
der filtrirt und den abgeschiedenen Niederschlag

t ist. Die Flüssigkeit wird abgegossen und das rück-
ge Amalgam in einem Tiegel ausgeglüht, um das Gold
halten, Der Gewichtsverlust, nachdem nämlich das
cht des Silbers, Platin und Goldes von dem Gewichte
rgewandten Probe abgezogen worden, giebt den Kupfer-
an. Ohne Zweifel könnte man auch auf diese Weise
enaue Analyse machen, allein die Bestimmung des Pla-
würde doch stets erhebliche Schwierigkeiten darbieten.
man daher den nassen Weg einschlagen, so muß man
Gehalt an Silber, Gold und Kupfer sehr genau zu be-
en suchen; der Gewichts-Verlust zeigt dann den Pla-
halt an. Wir betrachten jedoch die Probe auf nassem
: mehr als ein Hilfsmittel, um die Probe auf dem trock-
Wege genauer machen zu können. Jene kann dann, da
in diesem Falle eine absolute Genauigkeit nicht nöthig
sehr schnell beendigt werden, und hiernach kann auch
ei der Kupellation einzuschlagende Weg bestimmt werden.

2337. Chaudet fand, daß beim Probiren dieser vier-
t Legirungen die Kupellation zur Bestimmung des
rs hinreicht. Das Silber kann aus dem rückständigen
mittelst Schwefelsäure ohne Verlust oder Mehrge-
geschieden werden, wenn es nur in erforderlicher
e vorhanden ist. Kann dieses Korn ausgewalzt wer-
so ist weniger Silberzusatz nöthig, als wenn man es
Sprödigkeit wegen mit dem Hammer plattschla-
müßte. Um dann endlich das Platin vom Gold zu
en, giebt man wieder Silber zu und behandelt die Le-
g durch Salpetersäure wie bei der gewöhnlichen Gold-
ung. Zu dem Ende muß das Korn 3 Th. Silber auf
Gold enthalten und 6—7 Th. Gold auf 1 Th. Platin.
treibt es gewöhnlich einigemal ab, da die Legirung
t des Platingehalts nur schwierig angegriffen wird.
führen hier drei Musterproben von Chaudet an.

Erste Legirung.	Kupfer	0,550
	Gold	0,100
	Platin	0,100
	Silber	0,250
		1,000

Man treibt zuerst auf der Kapelle bei 21[illegible] mit 14 Grammen Blei ab, und läßt die Kapelle der Muffel bis zur Beendigung der Probe stehen. lust zeigt den Kupfergehalt an. Das Korn wird walzt, 16 Minuten lang mit Schwefelsäure gekocht selbe Operation mit frischer Säure abermals 8–1[illegible] ten lang vorgenommen. Man wäscht das Röllchen wägt es; der Verlust ist das aufgelöste Silber. Man nun den Rückstand wieder auf die Kapelle mit 0,[illegible] und 2,700 Silber. Das erhaltene Korn wird dann der gewöhnlichen Goldscheidung behandelt, und h[illegible] wöhnlich reines Gold, nachdem es dreimal mit Sal[illegible] behandelt worden ist. Um sich aber hievon Gew[illegible] verschaffen, behandelt man es zum vierten Mal, u[illegible] das Gewicht sich nicht weiter verändert, so zieht [illegible] 0,800 des zugefügten Goldes ab und findet so den [illegible] halt der Legirung. Der Verlust giebt den Platin[illegible]

2te Legierung.	Kupfer	0,200
	Gold	0,020
	Platin	0,200
	Silber	0,580
		1,000

Man kupellirt mit 8 Grammen Blei bei 21[illegible] ergebende Gewichtsverlust zeigt die in der Legirung [illegible] dene Kupfermenge an. Man fügt nun [illegible]

Man kupellirt mit 15 Grammen Blei beim stärksten . Das erhaltene Korn wird abermals mit ½ Gramm ıbgetrieben. Der Verlust ist der Kupfergehalt. Zu- ı erhält man hierbei etwas Uebergewicht. Das platt- ıgene Korn wird hierauf mit Schwefelsäure geschieden. em Verlust ergiebt sich der Silbergehalt. Man fügt nun Gold und 2,120 Silber hinzu, kupellirt und scheidet ıal nach einander mit Salpetersäure. Das Röllchen nun mit 0,100 Platin und 2,715 Silber quartirt. Be- lt man das aufs Neue erhaltene Probirröllchen drei- nit Salpetersäure so bleibt reines Gold zurück.

Die zu probirenden Legirungen werden fast immer den aufgeführten ziemlich nahe stehen, oder können wenig- doch diesen durch Zufügung genau bestimmter Metall- en sehr ähnlich gemacht werden, so daß sich bei Befol- eines der drei angezeigten Verfahrungsarten keine ierigkeiten darbieten werden.

Unter allen Analysen ist die des rohen Platinerzes ge- ie schwierigste. Es erklärt sich dieß theils aus dem so hen Verhalten der das Platin begleitenden Metalle, aus der Menge von Stoffen, die zugleich darin ent- ı sind. Das Platinerz enthält Platin, Palladium, Iri- Rhodium, Osmium, Gold, Quecksilber, Blei, Kupfer, , Titan, Chrom, Kieselerde und Thonerde. Durch sorg- es Auslesen des Erzes kann die Analyse sehr verein- werden; man kann auf diese Weise leicht das Titan- Chromeisen, so wie die Hyazinthen davon absondern. den Magnet wendet man an, um den sich daran hängen- Eisenglimmer nebst einer Legirung von Platin und Eisen ıziehen. Soll die Analyse nur gemacht werden, um ıfig den Werth des Erzes beim Erkaufe zu bestimmen, ırf man den Magnet nicht anwenden, weil er zugleich Platin mit fortnimmt.

Man wendet zu dem Ende verdünnte Salzsäure an, ;e das Eisen und Eisenoxyd auflöst. Hierauf glüht man Erz in einem Strom von Kohlensäure, um das Queck- : wegzuschaffen, und behandelt es dann mit schwachem

Königswasser, welches das Gold, Blei und Kupfer
Nach dieser Vorbereitung, die man ganz entbehren
wenn das Erz vorher sorgfältig ausgelesen ist, zu
man die Körner und läßt konzentrirtes Königswasser
einwirken.

2389. Zur Auflösung des Platinerzes empfiehlt
zelius 2 Grammen zu nehmen; zur Bestimmung der
ringer Menge vorhandenen Stoffe aber noch größere
mengen anzuwenden. Man kann im letztern Falle die
gen Bestandtheile unberücksichtigt lassen, und sich da
einen Einzigen genauer zu bestimmen.

Die Auflösung muß in einer Glasretorte geschehen
die man mit einer gekühlten Vorlage versieht. Die
destillirende Säure ist gelb, theils wegen eines Gehalts
theils weil von der Auflösung einzelne Tropfen heraus
schleudert werden können. Sobald die Flüssigkeit die
konsistenz erlangt hat, wird die Destillation unterbrochen
man giebt etwas Wasser in die Retorte und destillirt
fährig. Die in die Vorlage gegangene Säure wird
wieder in die Retorte zurückgegossen, um auf das
das noch rückständige Erz einwirken zu können. Durch
derholte Destillationen wird dasselbe endlich vollkommen
gelöst. Die destillirten Flüssigkeiten enthalten Dämpfe
von der, bei öfters wiederholten Destillationen, sich

Iridium-Osmium auf das Filter gebracht ist, dampft die Waschwasser ab und gießt sie zu der salzigen Flüssigkeit. Zu dieser giebt man ihr doppeltes Volum Alkohol 0,833 spez. Gew. und dann eine gesättigte Auflösung Chlorkalium, so lange noch eine Fällung statt findet. Der Niederschlag ist schön zitrongelb, wenn das rohe Erz nicht Iridium enthielt; im entgegengesetzten Falle aber kann der Niederschlag alle Nüancen von röthlichgelb oder braungelb bis zinnoberroth annehmen. Man bringt ihn auf ein Filter und wäscht ihn mit einem Gemenge von Alkohol und Chlorkaliumauflösung aus. Das Aussüßen wird so lange fortgesetzt, bis die durchgelaufene Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff getrübt wird. Man erhält so ein Salzgemenge und eine weingeistige Flüssigkeit, die besonders behandelt werden.

2390. Das auf dem Filter verbliebene Salzgemenge besteht aus Verbindungen der Platin-, Iridium-, Rhodium- und Palladium-Chloride mit Chlorkalium. Es wird dasselbe nun getrocknet und mit einem gleichen Gewichte wasserfreiem kohlensaurem Natron gemengt, in einen Porzellantiegel gethan und so lange gelinde erhitzt, bis die ganze Masse schwarz geworden. Die Chloride werden zersetzt, das Platin reduzirt und die übrigen Metalle oxydirt. Man laugt die Masse aus, um alle alkalischen Salze aufzulösen und wiegt dann den getrockneten Rückstand.

Dieser wird hierauf mit der 5—6fachen Menge Doppelschwefelsaurem Kali geschmolzen und die Operation so oft wiederholt, als sich das Salz noch färbt. Rhodium und Palladium verwandeln sich in doppeltschwefelsaure Salze, welche durch Wasser aufgelöst werden können. Die Flüssigkeit wird mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natron versetzt und zur Trockne abgedampft; der Rückstand wird endlich in einem Platintiegel geglüht. Wird die Masse sodann mit Wasser behandelt, so lösen sich die Alkalisalze auf und das Gemenge von Rhodium- und Palladiumoxyd bleibt zurück, welches man durch Wasserstoff reduzirt. Das reduzirte Metallgemenge wird dann mit Königswasser behandelt, wobei nur Palladium allein sich auflöst. Die Auflösung wird

von 0,833 sp. Gew., welcher das freie Chlorkalium und Kupferdoppelchlorid auflöst. Es bleibt sonach nur das adiumdoppelchlorid zurück, in welchem 28,84 Proz. Pal- um enthalten ist. Die kupferhaltige Flüssigkeit wird durch ekannten Mittel gefällt.

Das von der Salzsäure zurückgelassene Gemenge von um- und Rhodium-Oxyd wird mit saurem schwefelsau- Kali behandelt um das Rhodium wegzuschaffen. Man auch das Iridiumoxyd auf Platin prüfen, und wenn es vorhanden ist, es durch Königswasser von ersterem en.

2390. Die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssig- nthält noch Chloreisen, Spuren von Iridium, Rhodium Mangan; letzteres kann man ganz unbeachtet lassen. Eisen wird hierauf durch Salpetersäure vollkommen rt und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag reißt Rhodium und Iridium nieder, das man wieder fin- wenn man das Oxyd durch Wasserstoff reduzirt, und Eisen in Salzsäure auflöst; der schwarzpulverige Rück- ist dann Rhodium und Iridium.

Die Flüssigkeit, aus der das Eisen gefällt worden, sät- man durch kohlensaures Natron, dampft zur Trockne ab glüht den Rückstand; wird dieser hierauf mit Wasser ewaschen, so bleibt noch etwas Rhodium- und Iridium- zurück.

Es ist klar, daß durch dieses Verfahren das Eisen titativ bestimmt werden kann, und daß man ferner, die beiden Gemenge von Iridium und Rhodium mit früher erhaltenen vereinigt und mit saurem schwefelsau- Kali behandelt werden, das Rhodium und Iridium ge- rt daraus abscheiden kann.

Vereinigt man also die ähnlichen Produkte, so läßt sich Analyse zwar sehr vereinfachen, allein sie bleibt demun- tet eine der verwickeltsten und schwierigsten im Gebiete Mineralchemie.

2393. Wir lassen hier noch die Resultate einiger Ana- folgen, welche Berzelius von mehreren Platinerzen te.

Platinerz aus Barbacoas in der Provinz [illegible] (Kolumbien). Es besteht aus größern und kleinern, die meist ungefähr ein Gramm wiegen. Berz[illegible] fand in den größern Körnern Platin 84,50, Rhodium [illegible] Iridium 1,46, Palladium 1,06, Osmium 1,03, Kupfer [illegible] Eisen 5,31, Quarz 0,60, Kalk 0,12.

Platinerz von Nischne Tagilsk in Sibirien sind dunkelgraue zum Theil magnetische Körner, und einige sogar polarisch sind, und zwar so stark, daß sie Stahldrahtstücke ziehen. Berzelius analysirte die [illegible]tischen und nicht magnetischen Körner besonders.

		Nichtmagnetisch.	Magnetisch
Platin		78,94	73,58
Iridium		4,97	2,55
Rhodium		0,86	1,15
Palladium		0,28	0,9[illegible]
Eisen		11,04	12,[illegible]
Kupfer		0,70	5,[illegible]
Osmiumiridium	in Körnern	1,00	–
	in Schuppen	0,96	–
unlösliche Stoffe		—	[illegible]
		98,75	9[illegible]

Platinerz von Goroblagodat in Sibirien hält keine magnetischen Körner und merkwürdiger [illegible] kein Iridium; nur in einzelnen Körnern fand Berzel[illegible]

ıtze zu dem vorhergehenden Kapitel XXVII.

Zu §. 2370. Das Platin läßt sich zu den feinsten, kaum mit-
affneten Augen sichtbaren Drähten ausziehen (§. 717) und gleich
Golde und Silber zu dünnen Blättchen schlagen, steht jedoch hierin
Golde an Dehnbarkeit weit nach. Nach Wollaston ist die Ko-
dieses Metalls so bedeutend, daß Drähte von 1/10 Zoll im
messer 400—500 Pfd. Gewicht zu tragen vermögen, ehe sie zer-
. Es läßt sich schweißen und durch diese Eigenschaft ist es
möglich, das reine Platin in großen Massen ganz dicht dar-
n.

Die Anwendung des Platins ist bereits mannigfaltig und beson-
em Chemiker ist es unentbehrlich geworden. Man verfertigt dar-
bdampfschalen, Tiegel, Löffelchen, Zängchen, Löthrohrspitzen,
Draht, Retorten rc. In Schwefelsäure-Fabriken werden Destil-
n nebst großen Hebern (§. 191) und in Silberaffinerien Kessel
latin zur Auflösung des Silbers in konzentrirter Schwefelsäure
endet. Die Zündlöcher der Gewehre werden in eingesetztes Pla-
bohrt; Goldarbeiten werden mit Platin ausgelegt; Platindraht
zum Einsetzen falscher Zähne wie sonst Gold gebraucht. Glas,
lan und Steingut werden mit diesem Metall überzogen; eben so
ch auch Kupfer damit plattiren. In Rußland ist es bereits als
e eingeführt, und davon Stücke zu 3 und 5 Rubel geprägt. Der
h dieses edlen Metalles ist ungefähr der 5fache des Silbers, seit
r Zeit schon kostet in Paris das Gramm Platin 1 Franken und
irubelstück wiegt 10,35 Grammen. Endlich erwähnen wir noch
lnwendung des Platinschwammes zu Zündmaschinen, die wir Dö-
iner's höchstmerkwürdiger Entdeckung verdanken. Die Güte und
rlässigkeit dieser Feuerzeuge hängt allein von der Güte des Platin-
mms ab, der stets zündet, wenn er gehörig bereitet worden und
s Fremdartiges enthält. Oefteres Auswaschen des zitronengelben
erschlags und endlich Auskochen in verdünnter Schwefelsäure liefert
elindem Ausglühen über der Weingeistlampe einen trefflichen Pla-
wamm. Aber selbst der beste Platinschwamm verliert seine zün-
e Kraft nach Böttger's Beobachtung, wenn er längere Zeit in
ammoniakhaltigen Atmosphäre sich befand, oder nur ein paar Se-
en lang über die Mündung eines mit Aetzammoniak gefüllten Gla-

mäßig von jeder bel ebigen Form und Größe zuli
Da diese Kunst vorzüglich für den praktischen Eb
der oft in den Fall kommt, seine schadhaft gewor
bessern zu müssen, so soll hier das Nothige d

Die erste Bedingung des Schweißens ist
des Platins. Ist diese angelaufen, so muß sie bla
aber nicht polirt werden. Eisenstecke oder Rostth
nicht auf die zu schweißende Fläche gebracht werd
nies Zusammenschweißen möglich ist. Es ist des
her nicht mit einem eisernen Hammer auf die
in unmittelbare Berührung mit einander gebrach
Schlag auf die schon im Feuer gewesenen Flächen
vollständig und bleibend zu machen, darf nur ma
sen, daß das Platin dadurch ausgestreckt wird
Schlag reicht in den meisten Fällen hin; das ge
kann man nach Belieben hämmern, strecken und

Zur vollkommenen Schweißung ist Weißglü
das Platin muß beim Hämmern selbst mindest
seyn. Kleinere Stücke können die nöthige Hitze
und bequemer durch die Glasblaserlampe erhalten
man zwischen Kohlen mittelst Gebläse. Alles kö
daß das glühende Metall so schnell als möglich
bracht werde und ohne Verzug der Schlag erfolge
wenn der Ambos ganz nahe an die Flamme ge
dünne Platinstücke können immer nur an einer
erhitzt werden; sie müssen deßhalb öfter in das
Hammer. Wird dabei mit der nöthigen Vorsicht

I.

Tabelle

: brauchbarsten Zusammensetzungen der Metall-
m Anlassen von Schneidewerkzeugen für Messer-
schmiede.

arkes aus Schubarths Elem. d. t. Ch. 1ten Bandes
2te Abth. S. 123.)

:n der Stahlwaaren.	Metallbad		Schmelzpunkt nach Celsius
	Blei.	Zinn.	
— — — — —	7	4	215,5
irurgische Instrumente	7½	4	221,1
:r — — — — —	8	4	227,7
er und einige andere chi-
: Instrumente — —	8½	4	232,2
;ebermesser, Skalpellen	10	4	243,3
:eren, größere Scheeren,
cheeren, kalt angelassene
— — — — —	14	4	254,4
ırm angelassene Meißel,
en, Taschenmesser —	19	4	265
:, große Scheeren — | 30 | 4 | 277 |
rfedern — — — | 48 | 4 | 287,2 |
;edern, Dolche, Bohrer,
:ine Sägeblätter — | 50 | 2 | 292,2 |
, Handsägeblätter, Fe-
esondern Zwecken, in ko-
Leinöl — — — — | — | — | 315,5 |
lche noch etwas weicher
'en, in schmelzendem Blei | — | — | 322,2 |

II.

Tabelle

Enthaltend die ſpecifiſchen Gewichte der gebräuchl
Legirungen aus Zinn und Blei nach Kupffe

Legirungsverhältniß.	ſpecifiſches Gewicht.
1 Th. Zinn und 1 Th. Blei	8,8640
2 = — = 3 = —	9,2665
1 = — = 2 = —	9,5535
2 = — = 5 = —	9,77[illegible]
1 = — = 3 = —	9,938
3 = — = 7 = —	10,0734
1 = — = 4 = —	10,1832
3 = — = 2 = —	8,4973
2 = — = 1 = —	8,2669
5 = — = 2 = —	8,1001

[redacted]

III.

Tabelle

er die Temperaturen, bei welchen verschiedene Legirungen von Zinn und Blei schmelzen.

ch Parkes aus Schubarths Elem. d. t. Ch. 2ten Bds 2te Abth. S. 242.

Blei.	Zinn.	Schmelzpkt in Graden n. F.	Blei.	Zinn.	Schmelzpkt in Graden n. F.
4	4	372°	18	4	505
4	5	352	19	4	509
4	6	336	20	4	512
4	7	338	21	4	515
4	8	340	22	4	517
4	9	344	23	4	518
4	10	348	24	4	519
4	11	352	25	4	520
4	12	356	26	4	523
4	13	360	27	4	525
4	14	362	28	4	527
4	15	364	29	4	529
4	16	367	30	4	530
4	17	370	32	4	532
4	18	372	34	4	535
4	19	375	36	4	538
4	20	378	38	4	540
4	22	380	40	4	542
4	24	382	42	4	544
4	4	372	44	4	546
5	4	390	46	4	548
6	4	412	48	4	550
7	4	420	50	4	551
8	4	442	52	4	552
9	4	460	54	4	554
10	4	470	56	4	555
11	4	476	58	4	556
12	4	482	60	4	557
13	4	486	62	4	557
14	4	490	64	4	557
15	4	494	66	4	557
16	4	498	68	4	557
17	4	502	70	4	557
			100	4	558

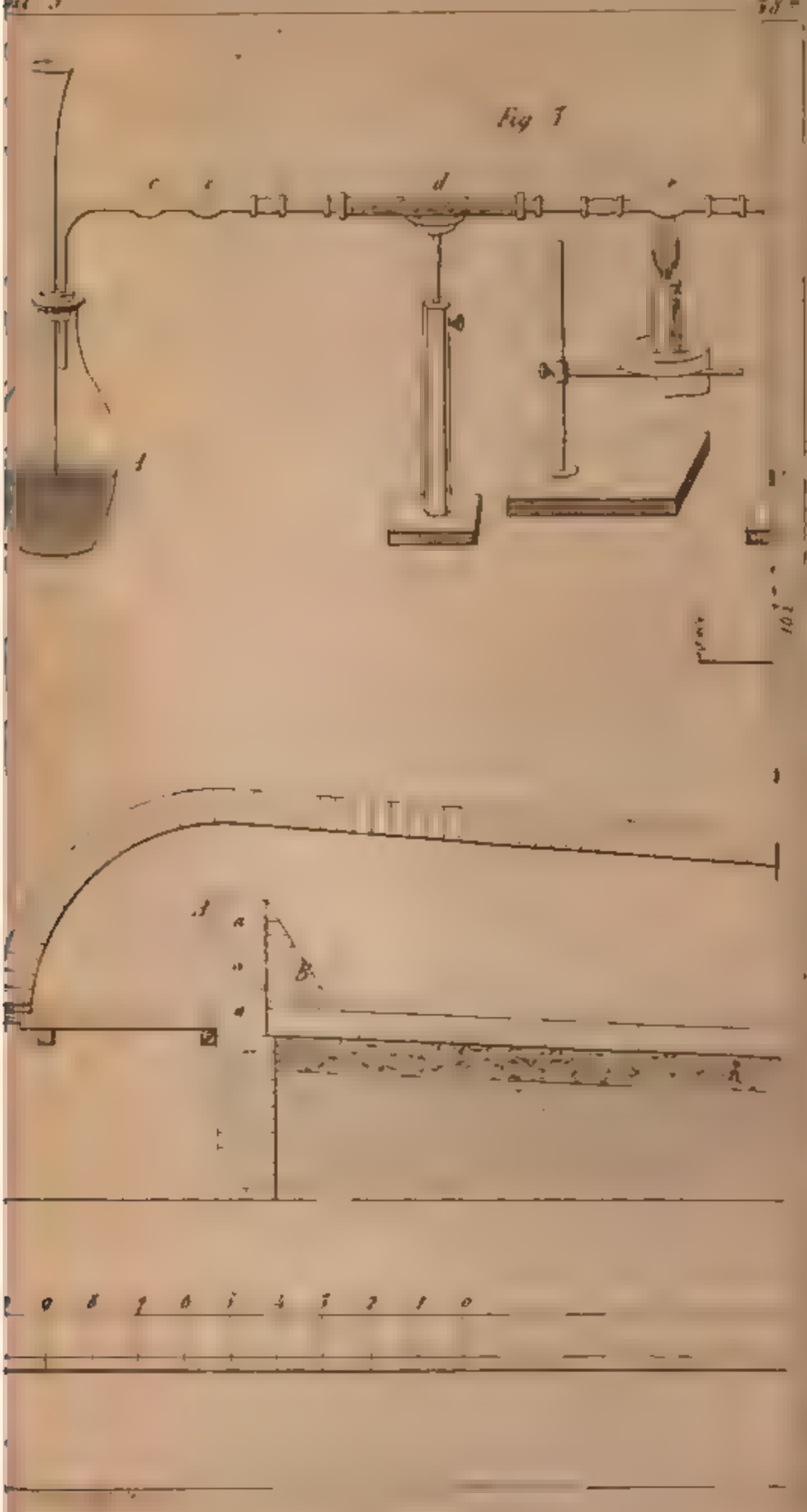


Fig 1
c
d
e
A
B
R